



HAL
open science

Etude analytique et valorisation des produits lourds issus des traitements du charbon et du pétrole

Dominique Dumay

► **To cite this version:**

Dominique Dumay. Etude analytique et valorisation des produits lourds issus des traitements du charbon et du pétrole. Chimie. Université Paul Verlaine - Metz, 1985. Français. NNT : 1985METZ006S . tel-01775682

HAL Id: tel-01775682

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01775682>

Submitted on 24 Apr 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DE METZ

pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE METZ

par

Dominique DUMAY

Maître ès-Sciences



ETUDE ANALYTIQUE ET VALORISATION DES PRODUITS LOURDS ISSUS DES TRAITEMENTS DU CHARBON ET DU PETROLE

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv	19850125
Cote	S1M3 85/6
Loc	Magasin

soutenue le 30 Septembre 1985 devant la commission d'Examen

EXAMINATEURS:	MM. J.P. AUNE	Professeur-Institut de Pétroléochimie et de Synthèse Organique-Centre St-Jérôme MARSEILLE
	R. BOULET	Ingénieur Principal IFP.
	Mme. D. CAGNIANT	Professeur Université de METZ.
	MM. H. CHARCOSSET	Directeur du GRECO-PYROLYSE Maître de recherche CNRS-IRC-LYON.
	D. CORNET	Professeur Université de CAEN-ISRMA.
	D. PAQUER	Professeur Université de METZ.
	E. YAX	Directeur du Centre de Pyrolyse de MARIENAU.

A Christine,

A mes parents,

A tous ceux qui me sont chers.

UNIVERSITE DE METZ

Président : M. DAVID Jean

U.E.R. "SCIENCES EXACTES ET NATURELLES"

Directeur : M. BONN Michel

Professeur :

Mathématiques

M. CHIPOT Michel
M. DAX Jean-Michel
M. RHIN Georges
M. ROGER Claude
M. ROUX André
M. SCHMITT Bruno

Informatique

M. COUSOT Patrick
M. GARDAN Yvon
M. GOVAERT Gérard (IUT)

Physique-Electronique

M. BARO Raymond (IUT)
M. CARABATOS Constantin (IUT)
M. CERTIER Michel (IUT)
M. CHARLIER Alphonse
M. DURAND Dominique
M. HEIZMANN Jean-Julien (IUT)
M. HOCQUART Roger
M. KLEIM Roland (IUT)
M. LEPLEY Bernard
M. LONCHAMP Jean-Pierre
M. MUTEL Bernard (IUT)
M. TAVARD Claude
M. STEBE Bernard
M. UZAN Edmond

Mecanique

M. BERVEILLER Marcel
M. MOLINARI Alain
M. PLUVINAGE Guy
M. POTIER-FERRY Michel
M. WEBER Jean-Daniel

Chimie

Mme CAGNIANT Denise
M. FALLER Pierre
M. MULLER Jean-François
M. PAQUER Daniel
M. WENDLING Edgar

Ecologie

M. NOURISSON Michel
M. PIHAN Jean-Claude

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Carbochimie et Synthèse Organique de METZ sous la direction de Madame le Professeur D. CAGNIANT.

Qu'il me soit permis de la remercier pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et communiqué son enthousiasme et sa passion pour la Chimie Organique.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance envers Monsieur E. YAX, Directeur du Centre de Pyrolyse de Marienau pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et la confiance qu'il m'a accordée.

Je remercie également Messieurs

D. AUNE : Professeur à l'IPSOI

R. BOULET : Ingénieur Principal IFP

H. CHARCOSSET: Directeur du GRECO-PYROLYSE, Maître de recherche(CNRS)

D. CORNET : Professeur à l'Université de CAEN

D. PAQUER : Professeur à l'Université de METZ

d'avoir accepté de juger ce travail.

Je remercie Messieurs LAUER, Ingénieur de recherche au Centre de Recherche Lorrain de CDF Chimie (Marienau) et LEYENDECKER, Responsable du Laboratoire d'Analyses des HBL (Marienau) pour avoir accepté de réaliser respectivement les analyses par spectrométrie de masse et centésimales.

Je tiens à remercier tous les ingénieurs du Centre de Pyrolyse de Marienau, notamment Messieurs BERNARD et BERTAU de leur accueil chaleureux et de m'avoir permis de partager leurs connaissances dans le domaine de la cokéfaction.

Je remercie l'Etablissement Public Régional de Lorraine, le Ministère de l'Industrie et de la Recherche ainsi que le CERCHAR, qui, par leur soutien ont permis la réalisation de cette étude.

Que tout le personnel du LCSO trouve ici l'expression de ma reconnaissance notamment:

Monsieur D. PAQUER, Professeur à l'Université de METZ, qui a bien voulu m'initier aux techniques de RMN ¹³C.

Messieurs G. KIRSCH et R. GRUBER, Maître assistants, qui par leurs connaissances et leurs suggestions ont été pour moi du plus grand secours.

Messieurs M. SCHNEIDER et J. WEBER, Maître assistants, pour leur collaboration lors de l'informatisation des techniques analytiques et l'étude des réactions de solvolysse à l'aide de plan d'expériences.

Mesdames V. PODDIG, C. TERVER, M. WANIOWSKI et Monsieur G. GUARATO pour leur assistance technique.

Madame F. WUNSCH pour le soin et la patience apportés à la dactylographie de ce mémoire.

J'adresse enfin, à tous mes camarades chercheurs, notamment Monsieur E. TOTINO de l'Université de METZ, mes plus vifs remerciements pour la sympathie qu'ils m'ont toujours apportée.

TABLE DES MATIERES

<u>AVANT-PROPOS</u>	1
<u>INTRODUCTION</u>	2
<u>CHAPITRE I - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</u>	
I ₁ - ROLE DES SOLVANTS DANS LA CONVERSION DES CHARBONS	
REACTIONS DE SOLVOLYSE.....	6
I - Action physique des solvants - Solvolyse à basse	
température.....	6
1. <u>Classification des solvants - Critères de</u>	
<u>solubilité</u>	6
1.1. Paramètres de solubilité de HILDEBRAND.....	6
1.2. Paramètres de solubilité de HANSEN.....	7
1.3. Diagramme ternaire de TEAS.....	7
1.4. Classification des solvants en fonction des	
pouvoirs donneurs et accepteurs - Paramètres de	
GUTMAN.....	7
2. <u>Rôle de la nature des charbons</u>	8
3. <u>Influence des conditions expérimentales</u>	9
3.1. Extraction par les solvants supercritiques.....	9
3.2. Rôle des ultra-sons.....	10
4. <u>Solvolyse et Plasticité des charbons</u>	10
II - Solvolyse par action chimique - Action aux températures	
des procédés voisins de 450°C.....	10
CONCLUSION.....	16
BIBLIOGRAPHIE.....	17
I ₂ - CARACTERISATION DES RESIDUS PETROLIERS ET CHARBONNIERS....	19
1. <u>Méthodes par extraction aux solvants sélectifs</u>	19
1.1. Protocole selon YEN.....	19
1.2. Protocole selon la méthode SIGRI.....	20
1.3. Extraction par filtration.....	21
1.4. Extraction par ultra-sons.....	21

2. <u>Méthodes chromatographiques - Fractionnement</u>	
<u>secondaire</u>	23
2.1. Méthodes chromatographiques envisagées au stade préparatif.....	24
2.1.1. Chromatographie d'adsorption.....	24
2.1.2. Chromatographie sur résines échangeuses d'ions.....	27
2.1.3. Chromatographie d'exclusion.....	27
2.2. Méthodes chromatographiques envisagées au stade analytique.....	28
2.2.1. Chromatographie gazeuse sur colonne capillaire.....	28
2.2.2. Chromatographie liquide haute performance.....	29
3. <u>Méthodes spectroscopiques</u>	40
 BIBLIOGRAPHIE.....	 42
 <u>CHAPITRE II</u> - ANALYSE DES PRODUITS LOURDS ISSUS DES TRAITEMENTS DU CHARBON ET DU PETROLE	
1. <u>Choix des échantillons</u>	48
2. <u>Extraction aux solvants sélectifs</u>	48
2.1. Comparaison des diverses méthodes d'extraction.....	48
2.2. Récupération des parties insolubles.....	49
2.2.1. Récupération par centrifugation.....	49
2.2.2. Récupération par filtration.....	50
2.3. Reproductibilité de l'extraction sonique.....	51
2.4. Choix des solvants.....	53
2.5. Concentration de l'échantillon.....	54
2.6. Extractions successives.....	55
2.7. Granulométrie des échantillons solides.....	56
2.8. Protocole.....	57
2.9. Applications.....	58
3. <u>Fractionnements chromatographiques</u>	59
3.1. Mise au point de la chromatographie en mode HPLC d'adsorption préparative sur alumine.....	59
3.2. Chromatographie HPLC d'adsorption préparative sur silice.....	68

4. <u>Méthodes d'identification</u>	70
4.1. Analyse centésimale.....	70
4.2. Spectroscopie ultra-violette.....	72
4.3. Spectroscopie Infrarouge.....	73
4.4. Analyse par résonance magnétique nucléaire RMN ¹ H et ¹³ C.....	74
4.4.1. Spectroscopie de RMN du proton.....	74
4.4.2. Spectroscopie de RMN du carbone 13.....	75
4.5. Méthodes chromatographiques au stade analytique.....	85
4.5.1. Chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire.....	85
4.5.2. Chromatographie par transfert de charge sur phase de silice greffée.....	91
5. <u>Bilan des analyses chromatographiques et spectroscopiques</u> ...	94
5.1. Etude des huiles du goudron HLG.....	94
5.2. Etude des huiles du goudron HLN et HGD.....	95
5.3. Etude des huiles du brai HT et BT.....	98
5.4. Etude des asphaltènes, carbènes et carboïdes.....	99
CONCLUSION.....	100
BIBLIOGRAPHIE.....	101

CHAPITRE III - CHROMATOGRAPHIE DE PERMEATION DE GEL

1. <u>Identification des structures par chromatographie de perméation de gel</u>	104
1.1. Rappels.....	104
1.2. Optimisation des conditions expérimentales.....	106
1.3. Identification des structures.....	109
1.3.1. Etalonnage.....	109
1.3.2. Exemples d'application.....	119
2. <u>Estimation quantitative des structures</u>	123
3. <u>Traitement informatisé des données</u>	127
3.1. Acquisition des données.....	128
3.2. Traitement des données.....	129
4. <u>Application à l'étude des produits lourds dérivés du charbon</u>	132
CONCLUSION.....	135
BIBLIOGRAPHIE.....	137

CHAPITRE IV - ETUDE ET VALORISATION DES FRACTIONS LOURDES

IV ₁ - REACTION D'OXYDATION	138
IV ₂ - REACTION DE SOLVOLYSE	141
1. <u>Mise au point du réacteur</u>	143
2. <u>Présentation et utilisation des plans d'expériences</u> ...	146
3. <u>Choix des facteurs</u>	148
3.1. Choix des échantillons.....	148
3.2. Choix des solvants.....	149
3.3. Choix de la concentration.....	151
3.4. Choix de la température et du temps de réaction..	151
3.5. Bilan.....	154
4. <u>Etablissement et résultats du plan d'expériences</u>	155
5. <u>Analyse par chromatographie de perméation de gel</u> <u>des fractions toluène solubles obtenues après</u> <u>solvolyse</u>	161
CONCLUSION.....	165
BIBLIOGRAPHIE.....	166
<u>CONCLUSION GENERALE</u>	167
 <u>ANNEXES</u>	
Annexe 1 - Extraction par ultra-sons.....	171
Annexe 2 - Chromatographie en mode HPLC sur colonne de silice ou d'alumine.....	172
Annexe 3 - Analyse centésimale.....	173
Annexe 4 - Spectroscopie UV.....	173
Annexe 5 - Spectroscopie IR.....	173
Annexe 6 - Résonance magnétique nucléaire.....	174
Annexe 7 - Chromatographie gazeuse sur colonne capillaire.....	175
Annexe 8 - Indices de rétention en chromatographie capillaire.....	176
Annexe 9 - Chromatographie par transfert de charge.....	177
Annexe 10 - Chromatographie par perméation de gel.....	179
Annexe 11 - Réaction de solvololyse.....	185

AVANT - PROPOS

Le travail présenté dans ce Mémoire est consacré à la mise au point de méthodes analytiques adaptées à l'étude des fractions lourdes issues des traitements du charbon et du pétrole et à leurs valorisations par les réactions de solvolyses.

L'étude proposée s'inscrit par ailleurs dans l'axe de recherche du laboratoire mené en collaboration avec le CERCHAR, le Centre de Pyrolyse de MARIENAU (CPM) et CdF Chimie. Cette étude fait partie du programme de recherche présenté à l'établissement Public Régional de Lorraine, le Ministère de l'Industrie et de la Recherche et le GRECO Charbon, créé par le CNRS et devenu le GRECO PYROLYSE depuis 1984.

Ce travail entre également dans l'axe de recherche du GECH (Groupe d'Etude à la conversion du charbon par hydroliquéfaction) auquel participent le Gaz de France (GDF), l'Institut Français du Pétrole (IFP), le Centre d'Etudes et de Recherches des Charbonnages (CERCHAR) ainsi que plusieurs équipes universitaires.

La réalisation de ce travail a été rendue possible grâce au soutien du CERCHAR, du CPM, de l'Etablissement Public Régional, et du Ministère de l'Industrie et de la Recherche.

INTRODUCTION

INTERET ECONOMIQUE ET INDUSTRIEL DE LA VALORISATION DES
PRODUITS LOURDS ISSUS DES TRAITEMENTS DU CHARBON ET DU PETROLE.

Le charbon a été à l'origine de la révolution industrielle à la fin du siècle dernier avant d'être largement supplanté par le pétrole et le gaz naturel, moins chers et plus faciles à utiliser. Cependant, depuis 1973, date du premier choc pétrolier, on assiste à un regain d'intérêt du charbon comme source d'énergie et de matières premières.

Le charbon* a l'avantage d'être réparti plus uniformément dans le monde avec des réserves prouvées et récupérables correspondant à environ 250 années de consommation actuelle contre 50 et 40 années respectivement pour le pétrole et le gaz (prévision de 1984).

Si environ 85 % du charbon extrait sert à la production d'énergie primaire (électricité, vapeur, chauffages industriel, urbain et domestique) 15 % est carbonisé, essentiellement en coke métallurgique, avec co-production de bases carbochimiques (gaz, benzol, goudrons). Au niveau mondial, cela correspond à une consommation de 350 à 450 MT/an pour la fabrication du coke haut fourneau et 10 MT/an pour le coke de fonderie.

Cependant, la recherche d'une industrie sidérurgique compétitive conduit à minimiser le coût de fabrication du coke qui représente actuellement en France 30 à 40 % du prix de revient de la fonte. Sachant, que dans la répartition des dépenses correspondant à la fabrication du coke, 50 à 70% sont imputables au charbon, il est normal que les industries cokières se tournent progressivement vers l'utilisation de charbons peu ou non cokéfiabiles (meilleur marché) et vers une valorisation systématique des co-produits longtemps appelés sous-produits.

Pour atteindre cet objectif de nombreux travaux sont menés pour optimiser tous les maillons intervenant dans la fabrication du coke et les industries annexes.

Cette optimisation passe par :

- une caractérisation accrue des charbons : déterminations du rang, des propriétés gonflantes et plastiques, de l'analyse macérale...

- une meilleure connaissance des réactions de pyrolyse : qui, en fonction des charbons disponibles, détermine la formulation de la pâte à coke (jusqu'à 20 constituants) et l'addition de produits bitumineux (adjuvants) pour modifier ou conserver le comportement du mélange à l'échauffement.

* E. YAX Colloque Pyrolyse METZ 18 et 19 mai 1985.

- Une caractérisation des cokes : caractéristiques physiques (résistance à l'écrasement) et chimiques (réactivité) sur lesquelles doivent converger les points précités.

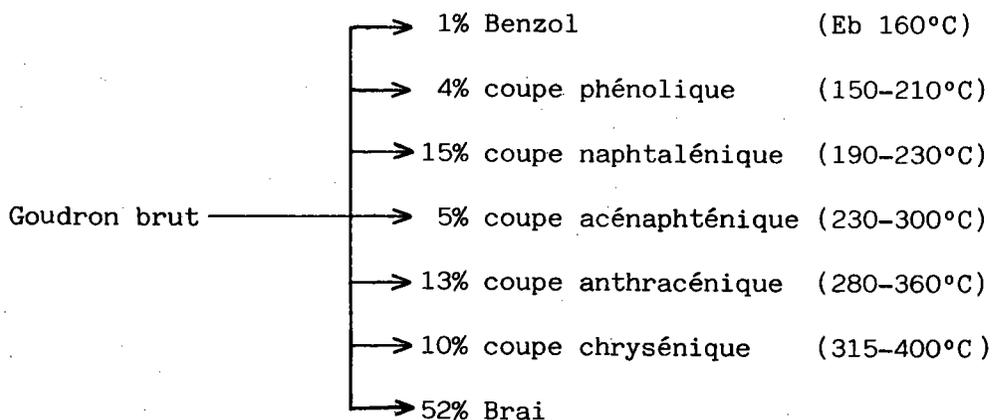
- Une valorisation des co-produits : gaz, benzols et goudrons.

La valorisation de ces co-produits a longtemps été limitée à :

- la fabrication de gaz de synthèse à usages énergétique (méthanation) ou chimique (méthanol par ex.).
- la production de BTX
- l'utilisation des goudrons comme liants routiers.

Actuellement, le goudron est distillé en divers huiles et brais de pyrolyse pour servir de matières premières aux industries chimiques (phénols, naphthalène, anthracène, chrysène...) et métallurgiques (Brais d'électrode). Selon les conditions de pyrolyse (température, temps de séjour dans les fours à cokes, nature de la pâte à coke) on distingue deux types principaux de goudrons, le goudron haute température et le goudron basse température.

Le goudron haute température est obtenu par pyrolyse du charbon entre 900 à 1300°C et contient essentiellement des composés aromatiques avec une faible teneur en composés phénoliques (~ 4 % de phénols). La distillation d'un tel goudron donne plusieurs coupes brutes dont les pourcentages relatifs sont indiqués dans le bilan matière ci-après :



Le goudron basse température provient de la carbonisation de ces mêmes charbons à des températures inférieures à 700°C. Compte tenu de ces "basses" températures, les composés présents ne sont pas soumis aux réactions de craquage secondaire et de défonctionnalisation ce qui conduit à l'obtention d'un goudron à forte teneur en composés phénoliques (~ 30 % de phénols).

Outre l'utilisation comme matière première, on valorise de plus en plus ces co-produits en les mélangeant à des bitûmes pétroliers pour servir d'additifs ou de liants lors de la pyrolyse de charbons peu cokéfiant.

Comme le montre le tableau ci-dessous, le traitement et la valorisation de ces produits lourds (d'origines charbonnière ou pétrolière) représentent, aux niveaux industriel et économique, un enjeu considérable compte tenu des tonnages produits.

Niveau de production	Origine	Procédé	Dénomination	Tonnage
Industriel	Charbon	Pyrolyse haute Température	Goudron HT	17 à 18.10 ⁶ T/an dans le Monde 600 000 T/an en France
	Pétrole	Vapocraquage	Goudron de vapocraquage	600 000 T/an en France
	Pétrole	Distillation sous vide désasphaltage	bitûmes	15.10 ⁶ T de résidu pour 83.10 ⁶ Td'arabe léger importé en France en 1982
Semi-Industriel	Charbon	Pyrolyse basse Température	Goudron BT	3,2 10 ⁶ T/an dans le monde

Aperçu de la production des résidu pétroliers et charbonniers.

Une bonne connaissance des structures chimiques présentes dans ces résidus est nécessaire pour optimiser les procédés industriels, tels l'hydroliquéfaction ou la pyrolyse.

Cependant, ces co-produits ont en commun leur complexité qui limite les domaines d'application des méthodes analytiques classiques (points de ramollissement (Méthode KRAEMER et SARNOW), teneur en quinoléine insoluble, viscosimétrie..).

Aussi, le présent travail a pour objectif l'application des techniques modernes d'analyse à la caractérisation de ces fractions lourdes (Extraction sélective, méthodes chromatographiques et spectroscopiques).

D'autre part, l'intérêt porté à la valorisation de ces produits a eu pour conséquence la parution d'une abondante littérature -essentiellement étrangère - mettant en évidence l'importance du rôle joué par les solvants tant dans la mise au point des procédés que dans les études fondamentales sur la constitution des charbons.

La multiplicité de ce rôle entraîne une certaine diversité de vocabulaire : extraction sélective, désintégration extractive, dissolution, solvolysse... qui appelle une précision quant aux phénomènes physiques ou chimiques intervenant dans ces différentes opérations.

Dans une première partie bibliographique, nous avons développé ce rôle de solvant en approfondissant les réactions de solvolysse essentiellement appliquées à la conversion des charbons et que nous avons adaptées par la suite à l'étude de brais haute et basse température.

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.

ROLE DES SOLVANTS DANS LA CONVERSION DES CHARBONS.

CARACTERISATION DES RESIDUS PETROLIERS ET CHARBONNIERS.

I₁ - ROLE DES SOLVANTS DANS LA CONVERSION DES CHARBONS - REACTIONS
DE SOLVOLYSE.

Cette partie ayant donné lieu à une publication,
nous en présentons ici le texte.

(Bull. Soc. Chimique 1985, n° 3, p. 435, D. CAGNIANT, D. DUMAY).

Mise au point

Rôle des solvants dans la conversion des charbons Réactions de solvolysse

D. CAGNIANT¹
D. DUMAY¹

Manuscrit reçu le 18-06-1984

L'éventualité d'un renouveau du charbon suscite depuis quelques années, notamment depuis 1973, un regain d'intérêt pour la recherche de nouveaux procédés de valorisation, en particulier par hydroliquéfaction et par pyrolyse. Ceci a eu pour conséquence la parution d'une abondante littérature — essentiellement étrangère — mettant en évidence l'importance du rôle joué par les SOLVANTS tant sur la mise au point des procédés que dans les études fondamentales sur la constitution des charbons.

La multiplicité de ce rôle entraîne une certaine diversité de vocabulaire = extraction sélective, désintégration extractive, dissolution, solvolysse... qui appelle une précision quant aux phénomènes physiques ou chimiques intervenant dans ces différentes opérations.

L'objet de cette mise au point consacrée au rôle des solvants dans la conversion des charbons et en particulier à la SOLVOLYSE est de rassembler l'essentiel des connaissances actuelles dans ce domaine.

Summary. — The search for new processes for the valorisation of coal, by hydroliquefaction and pyrolysis, has regained momentum especially since 1973.

As a consequence, an abundant literature — mostly foreign — has appeared concerning the importance of the solvents in the various processes as well as in the basic study of coal. The varied role played by the solvents has generated a new vocabulary such as : selective extraction, extractive disintegration, dissolution, solvolysis, etc. Therefore a precise definition of the different physical and chemical phenomena involved has become necessary.

The object of this review is to summarize our knowledge of the role of the solvents and in particular SOLVOLYSIS, in the conversion of coal.

objectif, la détermination de la structure des charbons en postulant que dans des conditions douces (faible température) les composés extraits étaient représentatifs de la structure initiale. L'interaction du solvant avec la matrice carbonée met ici en cause essentiellement les liaisons de faible énergie = forces de Van der Waals et liaison hydrogène.

Du point de vue du solvant se pose le problème du choix des « bons solvants » et de leur classification en fonction des paramètres de solubilité.

Du point de vue du soluté, le rôle de la nature du charbon est particulièrement important et est étroitement en relation avec sa structure.

Enfin des conditions expérimentales particulières (solvants supercritiques - ultrasons) peuvent augmenter la capacité de dissolution ou d'extraction d'un solvant.

Introduction

Le solvant utilisé pour la liquéfaction du charbon et sa conversion en produits solubles dans différents solvants (pyridine, quinoléine, THF, etc.) assume plusieurs fonctions *simultanément*, d'où la difficulté de déterminer ce qui revient à chacune d'entre elles respectivement (1, 2).

Ces fonctions sont les suivantes :

- a véhicule de transport du charbon aux réacteurs ;
- b véhicule de transfert de chaleur aux particules de charbon ;
- c milieu physique solvantant provoquant la dispersion des produits ;

d rôle chimique.

Parmi ces différents actions, nous retiendrons essentiellement les deux dernières :

- 1 - action physique des solvants ;
- 2 - action chimique.

Rappelons enfin que le terme solvolysse implique généralement une réaction chimique où le solvant ajoute à sa fonction première le rôle de réactif. Le suffixe « lyse » indique de toute évidence qu'il y a rupture de liaisons sous l'influence du solvant.

1. Action physique des solvants Solvolysse à basse température

L'étude de l'action des solvants, dans des conditions où leur rôle chimique n'était pas envisagé, a eu le plus souvent comme

1) CLASSIFICATION DES SOLVANTS - CRITÈRES DE SOLUBILITÉ

La plupart des approches tendant à classer les solvants en fonction de leur aptitude à dissoudre les charbons sont des extensions des méthodes classiques utilisées dans le domaine des polymères et notamment des peintures.

1.1. Paramètre de solubilité de Hildebrand (3)

Le paramètre de solubilité δ correspond à la racine carrée de la densité d'énergie de cohésion (c.e.d), elle-même définie par la relation suivante :

$$\text{c.e.d} = \frac{\Delta H_v - RT}{V_M} \quad \text{et} \quad \delta = \sqrt{\frac{\Delta H_v - RT}{V_M}}$$

avec ΔH_v = chaleur latente de vaporisation à la température T

R = constante des gaz parfaits

V_M = volume moléculaire

δ est exprimé en calorie/cm³

La solubilité d'un composé donné est atteinte lorsque la densité d'énergie de cohésion et celle du solvant sont voisines.

Si la détermination de δ pour un solvant ne pose aucun problème, il n'en est pas de même pour l'évaluation de δ des composés non vaporisables.

Dans ces cas des méthodes indirectes doivent être utilisées ; elles mettent en relation δ avec d'autres propriétés mesurables : indices de réfraction (4, 5), viscosité (5), indice de gonflement (6, 7).

[Ex. : le solvant donnant le maximum de gonflement a le même δ que le composé étudié (6)].

1.2. Paramètres de solubilité de Hansen (2, 8)

Le paramètre δ d'Hildebrand ne prenait en compte que les forces de dispersion de London. D'autres facteurs ont été introduits par Hansen (8), qui considère le paramètre de solubilité δ comme la somme de plusieurs vecteurs ayant un module correspondant aux différentes interactions moléculaires intervenant dans les forces de Van der Waals, (forces de dispersion de London δ_d , d'interaction dipôle-dipôle et d'inductions dipolaires δ_p) ainsi que la liaison hydrogène δ_h :

$$\delta = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2}$$

Récemment Hombach, déterminant ces paramètres δ_i pour un échantillon de charbon ($\delta_p = 10,8$; $\delta_h = 8,0$; $\delta_d = 16,2$) a obtenu des valeurs voisines de celles de la pyridine ($\delta_p = 7,6$; $\delta_h = 7,4$; $\delta_d = 18,92$) et du diméthyl acétamide ($\delta_p = 11,5$; $\delta_h = 10,2$; $\delta_d = 16,77$). Si la pyridine est connue de longue date comme un bon solvant des charbons, ce sont ces données qui ont permis de découvrir l'efficacité du diméthylacétamide (9).

1.3. Diagramme ternaire de TEAS (10)

Une description quantitative de l'aptitude d'un solvant à dissoudre un soluté a été donnée par Teas (10) sous forme d'un diagramme ternaire (figure 1) dans lequel les composantes du facteur de solubilité f_d, f_p, f_h sont exprimées en fraction du paramètre total de solubilité (cf. table 1).

si $\delta_p + \delta_d + \delta_h = \Sigma\delta_i$

$$f_d = 100 \times \frac{\delta_d}{\Sigma\delta_i} \quad f_p = 100 \times \frac{\delta_p}{\Sigma\delta_i} \quad f_h = \frac{100 \times \delta_h}{\Sigma\delta_i}$$

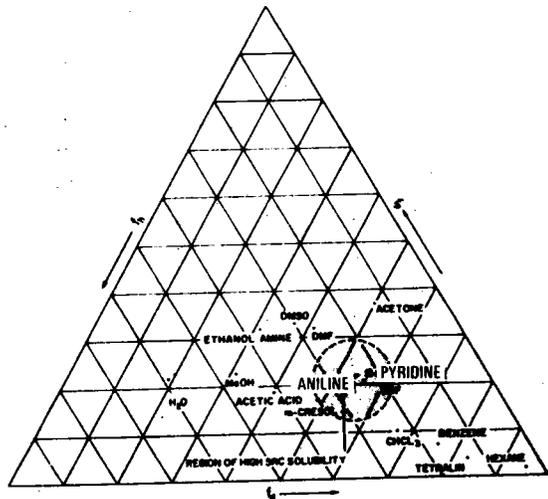


Figure 1. Paramètres de solubilité fractionnaires de TEAS. Application à la solubilisation d'un SRC [(2) p. 288].

TABLEAU 1

Paramètres de solubilité fractionnaires de quelques solvants

	f_d	f_p	f_h		f_d	f_p	f_h
Méthanol	31	23	46	Pyridine	56	22	22
p-cresol	49	17	34	Chloroforme	67	10	23
Diméthyl sulfoxyde	37	33	30	Benzène	76	7	17
Acétone	50	37	13	Tétraline	83	4	13
Tétrahydrofuran	55	22	23	Hexane	95	2	3
Aniline	55	21	24	Water	19	22	59
Ethanolamine	31	32	37	Acétique acid	40	19	41
Diméthyl formamide	41	32	27				

Une application à un échantillon de SRC (Solvent Refined Coal) (2) montre que les meilleurs solvants sont l'aniline, la pyridine, le THF, tous composés contenant un hétéroatome (N ou O) avec une paire d'électrons libres. On notera les très mauvaises propriétés des hydrocarbures saturés (cf. hexane), aromatiques (cf. benzène), semiaromatiques (cf. tétraline), tous très peu polaires (fp 2 à 7). Les phénols (cf. crésol) quant à eux sont à la limite de la zone intéressante. La miscibilité des solvants intervient dans cette caractérisation, entre solvants de paramètres f_h, f_p, f_d voisins = ex. méthanol-éthanol.

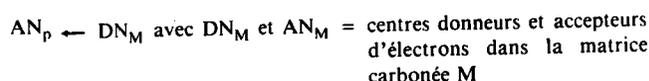
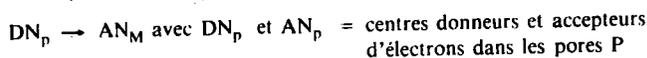
Il faut également signaler l'utilisation de mélanges de solvants : mélanges d'hydrocarbures aromatiques à forts coefficients f_d et de composés polaires qui apportent le caractère f_p . En général les solvants recyclés des procédés contiennent de grandes quantités d'hydrocarbures aromatiques (HAr) et de phénols nécessaires à une bonne solubilisation physique. Les composés polyaromatiques tendent à avoir les caractères de solubilité de la pyridine et de ce fait sont plus efficaces que les monoaromatiques.

1.4. Classification des solvants en fonction des pouvoirs donneurs et accepteurs - Paramètres de Gutman (11, 12)

Gutman (11) a proposé de caractériser les solvants en fonction de deux paramètres DN et AN (nombres donneurs et accepteurs). DN ou caractère donneur est défini comme l'inverse de l'enthalpie d'interaction du solvant avec $SbCl_5$, en solution diluée dans le dichloroéthane :

$$DN = -\Delta H \text{ (d'interaction) (kcal/mole)}$$

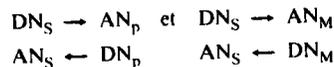
C'est une mesure de la nucléophilicité du solvant. AN, nombre accepteur, est obtenu par la mesure du déplacement chimique du signal en RMN du ^{31}P de l'oxyde de triéthyl phosphine dans le solvant considéré. AN varie entre 0 et 100 et est une mesure du caractère électrophile du solvant. L'application de ces paramètres à l'action des solvants sur les charbons a été étudiée par Marzec et coll. (13-16) sur la base du raisonnement suivant : le solvant ne peut à t° ambiante provoquer le clivage d'une liaison de covalence (C-C, C-O ou C-N) mais il peut détruire les complexes moléculaires donneur-accepteur d'électrons ($DN \rightarrow AN$). Le mécanisme de la solvolysé des charbons serait alors le suivant : en considérant le charbon comme une matrice (M) de macromolécules non extractibles avec des pores (P) renfermant les substances extractibles, on aurait les interactions suivantes entre les effets DN_p, AN_p et DN_M, AN_M =



De même pour le solvant on aurait les interactions $DN_s \rightarrow AN_s$ où DN_s et AN_s = centres donneurs et accepteurs d'électrons dans le solvant.

Au cours de l'extraction les liaisons suivantes peuvent se former à conditions que les énergies de liaison ($\Delta H = \frac{DN \times AN}{100}$)

soient supérieures aux interactions initiales précédentes existant dans le charbon :



Le tableau 2 donne les % d'extraction d'un charbon avec différents solvants en relation avec leurs valeurs AN et DN. On notera la relation entre ces % et la différence DN-AN du solvant.

TABLÉAU 2
(cf. 14)

Solvant	% d'extrait*	DN	AN	DN-AN
n-hexane	0,0	0	0	0
Eau	0,0	33,0	54,8	- 21,8
Formamide	0,0	24,0	39,8	- 15,8
Acétonitrile	0,0	14,1	19,3	- 5,2
Nitrométhane	0,0	2,7	20,5	- 17,8
Isopropanol	0,0	20,0	33,5	- 13,5
Acide acétique	0,9	—	52,9	—
Méthanol	0,1	19,0	41,3	- 22,3
Benzène	0,1	0,1	8,2	- 8,1
Ethanol	0,2	20,5	37,1	- 16,6
Chloroforme	0,35	—	23,1	—
Dioxane	1,3	14,8	10,8	+ 4,0
Acétone	1,7	17,0	12,5	+ 4,5
Tétrahydrofurane	8,0	20,0	8,0	+ 12,0
Ether	11,4	19,2	3,9	+ 15,3
Pyridine	12,5	33,1	14,2	+ 18,9
Diméthylsulphoxide	12,8	29,8	19,3	+ 10,5
Diméthylformamide	15,2	26,6	16,0	+ 10,6
Ethylènediamine	22,4	55,0	20,9	+ 34,1
1-méthyl 2-pyrrolidinone	35,0	27,3	13,3	+ 14,0

(*) En poids, par rapport au charbon sec et sans cendres.

2) RÔLE DE LA NATURE DES CHARBONS

La nature du charbon (notamment son rang, ses caractéristiques pétrographiques), est un facteur essentiel dans son comportement vis-à-vis des solvants.

Dès 1951, I. G. C. Dryden a publié une série de Mémoires (17a-17d) consacrés à l'action de divers solvants à *t° ambiante* sur divers échantillons de charbons du National Coal Board (NCB).

Plus de 100 solvants ont été étudiés et 23 échantillons de charbons ont été testés selon des protocoles bien définis (17a, 17c). Une mise au point exhaustive des travaux effectués dans

les années 1950 a été réalisée par cet auteur (18). Une autre mise au point importante est celle de Van Krevelen (19) en 1981. Aucune corrélation n'a pu être obtenue entre « le pouvoir » du solvant et certaines caractéristiques physicochimiques : viscosité, tension superficielle, pKa des bases, moment dipolaire, constante diélectrique...

Par contre Dryden a montré les bonnes qualités des amines primaires aliphatiques et a retenu particulièrement l'éthylène diamine pour les études comparatives sur différents charbons. D'une façon plus générale il a trouvé que le pouvoir d'un solvant est associé à la présence d'un atome d'azote ou d'oxygène contenant une paire libre d'électrons. De tels solvants ont été appelés « solvants spécifiques ». Dryden a montré que le rendement d'extraction varie dans le même sens que « l'imbibition » N, définie comme étant le rapport, pour une particule donnée, du volume occupé par le liquide dans les pores au volume occupé par le charbon non dissous. Le paramètre N est en relation avec la constitution pétrographique et le rang (17c).

La figure 2 (cf. 17c) montre la variation du paramètre d'imbibition N (figure 2a) et du rendement de l'extraction (fig. 2b) en fonction du rang, celui-ci étant corrélé au % de carbone (plus la houillification, et par suite le rang, augmente plus le % de carbone est élevé). On constate que l'imbibition N, en relation avec la constitution pétrologique (caractérisée par le nombre de réflectance de Seyler S_i) de même qu'avec le rang, varie dans le même sens que le rendement de l'extraction. Il ne faudrait pas cependant en conclure une corrélation entre la réflectance et le rendement de l'extraction au Soxhlet (17c).

On constate également l'importance du mode opératoire adopté = extraction au Soxhlet (à une température supérieure à la température ambiante ~ 40 °C) ou extraction en « tube » selon un protocole mis au point par l'auteur (17c) et qui opère réellement à *t° ambiante*.

A la suite de ces travaux deux modèles du processus de dissolution du charbon ont été proposés pour les charbons bitumineux, modèles destinés à rendre compte des résultats obtenus par ces auteurs.

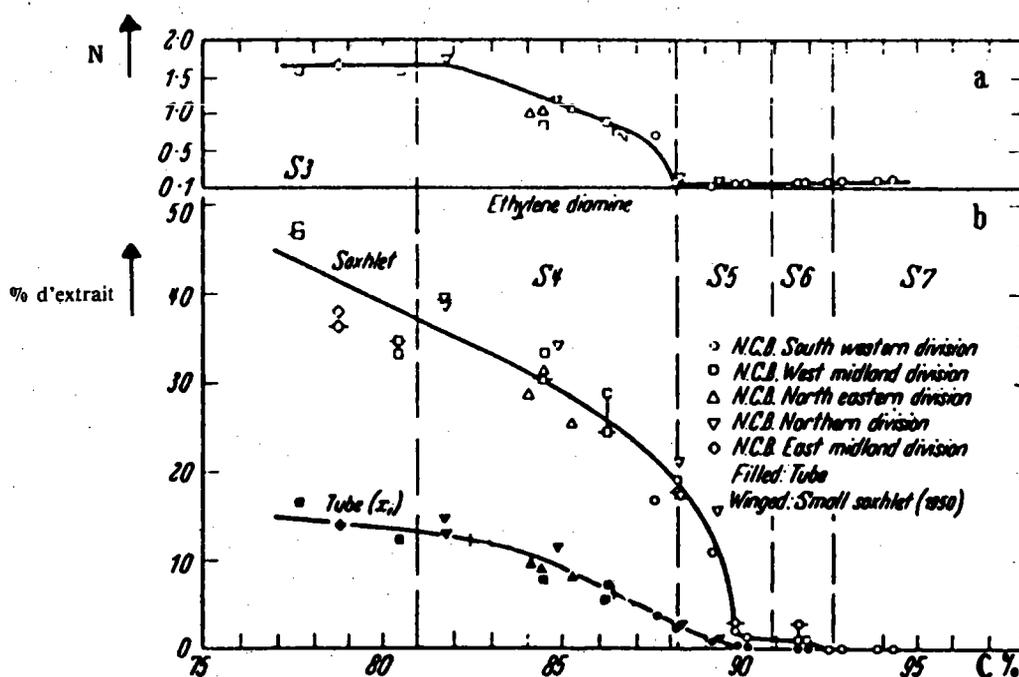


Figure 2. Imbibition N (a) et rendements (b) en fonction de la teneur en carbone.

Modèles de Dryden (18) : le charbon est constitué de micelles de tailles variables. Un solvant agit par gonflement de la matrice micellaire de sorte que de petites unités peuvent être extraites par diffusion à partir des pores de la matrice, dilatés par le gonflement.

Sur cette base, il y a proportionnalité entre l'importance de la dissolution et celle du gonflement, tout au moins pour des charbons ayant une teneur en carbone > 77 %.

Pour Van Krevelen (19, 20) le charbon est un polymère réticulé. La houillification peut être considérée comme une augmentation de la réaction de polymérisation avec une perte progressive des groupements fonctionnels. La fraction insoluble dans les solvants est le gel réticulé, les substances extractibles sont les monomères libres et les oligomères.

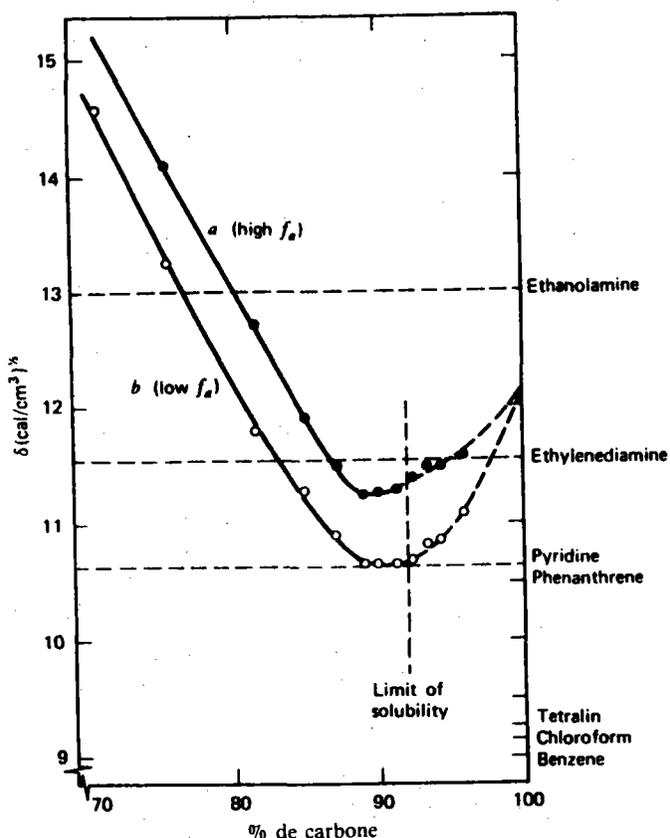


Figure 3. Variation du paramètre de solubilité δ du charbon en fonction du rang (d'après Van Krevelen cf. 20).

La quantité de matière extractible par un solvant donné est en première approximation déterminée par le paramètre δ du solvant comparé avec le paramètre δ du charbon.

Le maximum de solubilité est atteint lorsque les deux valeurs de δ sont égales. La figure 3 montre la variation du paramètre δ avec le rang (cf. 20).

Les charbons de faibles rangs seraient constitués principalement d'oligomères non réticulés, facilement solubles dans des solvants adéquats.

Dans le même ordre d'idée, l'extraction de petites molécules « piégées » dans le charbon, a été étudiée par Vahrman et coll. (21).

Tout récemment l'étude de l'action de solvants (amines primaires aliphatiques, potasse aqueuse, pyridine) sur des charbons de faible rang (brown-coal) a été reprise par B. Van Bodegom et coll. (22). L'hypothèse d'une action chimique précédant la dissolution est avancée par ces auteurs : il y aurait rupture de liaisons esters par les amines primaires et la potasse aqueuse puis solubilisation des fragments acides produits. Cette rupture de liaisons n'avait pas été envisagée par les auteurs précédents, Dryden et Van Krevelen ni par Marzec. Il faut noter que dans cette étude récente les auteurs travaillent sur des charbons de faibles rangs et à 180 °C alors que les auteurs précédents travaillaient à t° ambiante. Dryden (17d) a obtenu avec les charbons de faibles rangs des extraits de 10 à 20 % à t° ambiante contre 40 % au Soxhlet (au point d'ébullition du solvant).

3) INFLUENCE DES CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

3.1. Extraction par les solvants supercritiques*

[(16) p. 17] (23-27) [(38) p. 254]

On assiste actuellement au développement de procédés d'extraction dans des conditions supercritiques par utilisation d'un fluide sous pression à une t° supérieure à sa température critique (ex. : toluène à une température supérieure à 318,6° sous 100 atm). Dans ces conditions on obtient un fluide de densité élevée (cf. un liquide) mais ayant la viscosité d'un gaz et une diffusion intermédiaire entre un gaz et un liquide. La

(* Note : nous introduisons l'extraction par les solvants supercritiques dans la partie consacrée à l'action physique des solvants. Il faut noter toutefois que les températures utilisées sont élevées ce qui ne permet pas d'exclure des interactions chimiques entre le charbon et le solvant.

TABLEAU 3

Paramètres critiques de quelques solvants, conditions d'extraction et rendements d'extraction de charbons bitumineux et lignite (d'après 24)

Solvant	Paramètres critiques			Conditions d'extraction		Extraits % (en poids)	
	T _c [°C]	P _c [MPa]	d _c [g/cm ³]	T _c [°C]	P _c [MPa]	Bitumineux coal	Lignite
Benzène	288,9	4,8	0,302	400	10	19,3	17,8
Toluène	318,6	4,0	0,292			22,3	19,5
p-xylène	343,0	3,5	0,280			24,0	21,2
Tétraline	446,0	3,5	0,309	450	10	24,7	65,9
Hexane	234,2	2,9	0,233			7,2	8,6
Isooctane	270,7	2,5	0,247	400	10	8,2	15,5
Méthanol	239,4	8,0	0,272			12,1	20,2
Propanol	263,6	4,7	0,273			15,0	25,9
Butanol	289,8	4,4	0,270	400	10	19,5	46,5
Octanol	385,0	—	0,266			—	76,8
Acétone	235,0	4,6	0,278			13,1	21,2
Acétic acid	321,3	5,7	0,351			15,5	12,2

technique d'extraction par les gaz à l'état supercritique est basée sur l'aptitude des substances à se vaporiser en présence d'un gaz comprimé : une augmentation de volatilité > à 10 000 fois peut être ainsi obtenue.

Cette technique présente les avantages suivants :

- évite la dégradation thermique du charbon et permet l'extraction à une t° inférieure à celle à laquelle une matière volatile résulte généralement d'une distillation destructrice ;
- l'extrait [jusqu'à 25 % d'après Vahrman (34)] serait constitué des produits de faible masse (550 à 1 900), inclus dans les pores du charbon et isolés sans dégradation (25) ;
- facilité de séparation : solvant/extrait ;
- économiquement le procédé pourrait être compétitif du procédé SRC [(16) p. 105] (27). Il est actuellement en cours d'étude au National Coal Board, à l'échelle de 25 t/jour ;
- la technique a été réalisée sur charbon (23, 25) et lignite (23, 24) ;
- la table 3 donne quelques exemples de résultats à partir de charbons bitumineux et de lignite (24).

Indépendamment des procédés d'extraction, l'usage des solvants supercritiques a trouvé d'autres applications :

- extension à la séparation des hydrocarbures polycycliques par chromatographie sur colonne capillaire avec n-pentane supercritique (35) ou CO_2 supercritique (36) comme éluants (élution du coronène à 55 $^\circ\text{C}$) ;
- utilisation de CO_2 supercritique pour éliminer la pyridine des extraits pyridiniques du charbon (37).

3.2. Rôle des ultrasons (sonication)

Dès 1951 Dryden (17b) a constaté que l'utilisation des ultrasons au cours de l'extraction par un solvant (éthylène diamine) accélérerait le processus (1 minute au lieu de plusieurs heures au Soxhlet) sans pour autant augmenter le pourcentage de produits extraits.

Actuellement on assiste au développement général de cette technique (39) pour déterminer les % de conversion des charbons selon les différents procédés de traitement (cf. p. 11).

4) SOLVOLYSE ET PLASTICITÉ DES CHARBONS

Nous rattacherons au rôle physique des solvants les constatations faites dans le domaine de la *plasticité des charbons*, phénomène qui joue un rôle important dans les procédés de pyrolyse.

La plasticité de certains charbons (cokéfiant) constatée par chauffage en atmosphère inerte à 350-450 $^\circ\text{C}$, serait due à la présence dans leur constitution de substances de faible masse molaire « bitumes » (F 150-180 $^\circ\text{C}$), extractibles par les solvants. L'élimination de ces dernières (par extraction) laisse un résidu dépourvu de toute propriété plastique.

Ces « bitumes » serviraient de véhicule initial qui solvateraient les micelles au fur et à mesure de l'affaiblissement de leur cohésion sous l'action de la température (début de la fusion du charbon). A ce rôle s'ajouterait celui de H donneur (voir plus loin) compte tenu de leur teneur élevée en hydrogène semiaromatique (40). Il est évident que dans ce cas il est difficile d'évaluer la frontière entre les rôles purement physique de solvation et principalement chimique de transfert d'hydrogène (cf. p. 11) assumés par ces substances extractibles constitutives des charbons eux-mêmes.

II. Solvolyse par action chimique

Action aux températures des procédés voisins de 450 $^\circ\text{C}$

Le rôle chimique joué par les solvants au cours des procédés d'hydroliquéfaction a donné lieu à énormément de travaux

compte tenu de l'importance du problème tant du point de vue de la *compréhension du mécanisme* de l'hydroliquéfaction que du point de vue de la *mise en œuvre des procédés industriels*.

Un certain nombre d'ouvrages généraux (2, 18, 20, 38, 40, 45), de rapports (16, 41, 42) et compte-rendus de colloques (43, 44) donnent l'essentiel des références parues sur le sujet jusqu'en 1981. Après quelques brefs rappels nous présentons ici les principaux travaux parus depuis cette date dans ce domaine.

Dans les différentes études réalisées il faut distinguer :

- les expériences conduites en autoclave ou en micro-bombes à l'aide de solvants modèles - l'opération est nécessairement conduite en discontinu ;

- les essais en semi-pilotes ou pilotes, réalisés dans les conditions réelles de l'hydroliquéfaction, où une coupe de distillation issue du procédé constitue le solvant dit solvant de recyclage. Les essais sont menés ici en continu. L'efficacité d'un solvant est généralement évaluée d'après la « conversion » en produits solubles dans la pyridine, ou la quinoléine ou le THF.

Les facteurs intervenant sur l'action des solvants sont liés d'une part à la nature du charbon (rang, %C), d'autre part aux conditions expérimentales = t° (généralement 450 $^\circ\text{C}$), pression, durée [en particulier cas des réactions de courtes durées SCT (Short Contact Time)], action des catalyseurs (nobles Ni/Mo - Co/Mo ou perdus : boues rouges, masses de lux, oxydes de fer).

L'analyse de l'ensemble des travaux parus sur la solvolyse permet de classer le rôle chimique des solvants en deux parties principales :

- rôle H donneur ;
- rôle H transfert.

Nous consacrerons une troisième partie aux extractions solvolytiques du charbon impliquant une fonctionnalisation destinée à induire une certaine dépolymérisation initiale.

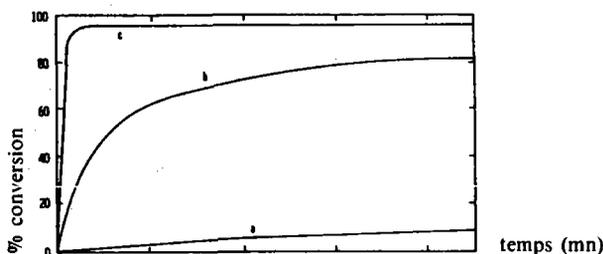


Figure 4. Conversion d'un charbon bitumineux (Illinois C) à 400 $^\circ\text{C}$ dans la tétraline. a) gaz non condensables ; b) produits solubles dans le benzène ; c) produits solubles dans la pyridine.

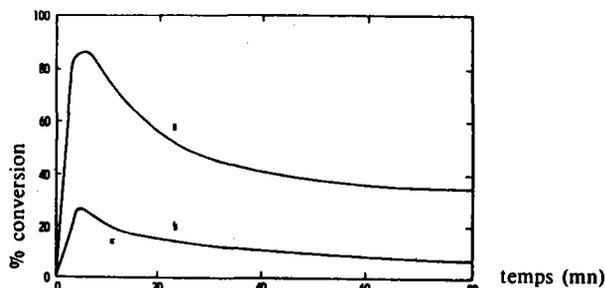


Figure 5. Conversion d'un charbon bitumineux (Illinois C) à 400 $^\circ\text{C}$ dans le naphthalène. a) produits solubles dans la pyridine ; b) produits solubles dans le benzène.

Solvants H donneurs

Le rôle joué par les structures dites « H donneur » est illustré par les courbes suivantes (cf. 40) relatives à la conversion d'un charbon bitumineux (Illinois C riche en vitrinite) à 400 °C, en microbombes à des temps variables.

Dans un cas (figure 4) la tétraline est le solvant modèle, dans l'autre (figure 5) le naphthalène. Dans les deux cas la réaction est conduite en absence d'ajout d'hydrogène.

• Au tout début le solvant ne se manifeste que comme agent de solvation : taux de conversion élevé dans la pyridine dans les deux cas (95 % pour la tétraline, 80-85 % pour le naphthalène). Au cours de ces quelques minutes, un minimum de réactions chimiques se produit (faible consommation d'hydrogène, faible taux de conversion dans le benzène), mais

la cohésion des micelles est suffisamment relâchée par affaiblissement des forces de Van der Waals et des liaisons H, pour être suffisamment mobiles et devenir extractibles par la pyridine. Le clivage des liaisons covalentes plus fragiles = liaisons éthers, liaisons benzyliques, peut aussi contribuer à cette mobilité.

On a observé par examen microscopique des particules de charbon, après trempé à un instant donné, qu'elles gonflent rapidement pour former des « cénoosphères » qui se dispersent dans le solvant en moins de 10 minutes.

On a montré également que dans les premiers stades il y a une très nette adduction des constituants du solvant dans les composés de liquéfaction de hauts poids moléculaires.

Ainsi, quand on utilise un solvant de recyclage cette adduction concerne principalement les composés azotés (46, 47).

TABLEAU 4

Solvants	Nature du charbon (conditions)	Références	Résultats
— Huile de créosote hydrogénée — Solvants de recyclage SRC	Kentucky 9 (bitumineux) Wyodak (subbitumineux) (sans H ₂ , 375-410-450 °C durée 30 mn, microbombe)	« Coal Solvolysis with a series of coal-derived liquids » (50, 51).	Contribution de l'hydroaromaticité du solvant à la solvolysé du charbon. Mesure de l'hydroaromaticité par ¹ H RMN, ¹³ C RMN, déshydrogénation catalytique. Existence d'un maximum de conversion en fonction de la teneur en hydrogène du solvant : l'efficacité d'un solvant aromatique est accrue par hydrogénation jusqu'à un certain point puis diminue rapidement lorsque la saturation est atteinte → caractérisation de l'efficacité des solvants par une valeur optima des paramètres structuraux (H _α , H _β , H _γ , Har).
— Huiles anthracéniques (sous-produit de la cokéfaction) (naphthalènes et phénanthrènes). — Huiles phénanthréniques partiellement hydrogénées.	— Charbon subbitumineux (catalyseur Co/Mo-426 °C sous H ₂ à 238 atm). — Charbon subbitumineux (cf. ci-dessus). — résidus d'hydroliquéfaction E > 240 °C.	« Structural aspects of subbituminous coal deduced from solvent studies » (52, 53).	Rôle des hydrophénanthrènes comme H. donneur. (98 % de conversion). Rôle du phénanthrène comme H. transfert.
Oléfines — décène-1 — huile craquée contenant 68,6 % d'oléfines.	Taikeiyo coal (C = 77 %) (T) Yubarishinko coal (C = 86 %) (Y) [p. atm-catalyseur = acide trifluorométhyl sulfonique (superacide) 150 °C].	« Solubilization of coal with olefins » (54).	Grande solubilisation dans la pyridine (PyS = 85 % pour T - 73 % pour Y).
Résidus pétroliers	15 sortes de charbon (400 °C, 1 h, p. atm sans H ₂).	« Efficient utilization of petroleum residus » (55). « Solvolysis liquefaction of coal ».	Utilisation des résidus pétroliers comme solvant du charbon, à p. atm., sans hydrogène à 400 °C. La facilité de la solvolysé est fonction du rang du charbon.
Poly(vinyl cyclohexane) (PVCH)	Illinois n° 6 (400 °C sous N ₂ -atm).	« Solvolytic liquefaction of coal in the presence of poly(vinyl cyclohexane) » (56).	PVCH est utilisé comme additif lors du procédé précédent. Etude du mécanisme = meilleure conversion du charbon pour un PVCH de M = 700 préchauffé → hydrogènes allyliques fonctionnant comme donneurs.
Tétraline	Charbon bitumineux Action des ultra-sons.	« Activated extraction of coal using a H. donor solvent » (57).	Les ultra-sons provoquent la rupture des liaisons de Van der Waals, liaisons H et des liaisons non touchées par le solvant seul : liaisons covalentes aliphatiques C—C, C—O, 17,8 % du charbon extraits à 47 °C par ultra-son + tétraline, à 258 °C par tétraline seule.
Tétraline	Victorian brown coal.	« Rapid extraction of products from coal hydrogenation. Reactions using an ultrasonic bath » (39).	Application des ultrasons pour extraction rapide des produits d'hydrogénation (2 minutes à t° ambiante contre 12 h Soxhlet avec CH ₂ Cl ₂).

D. CAGNIANT et D. DUMAY

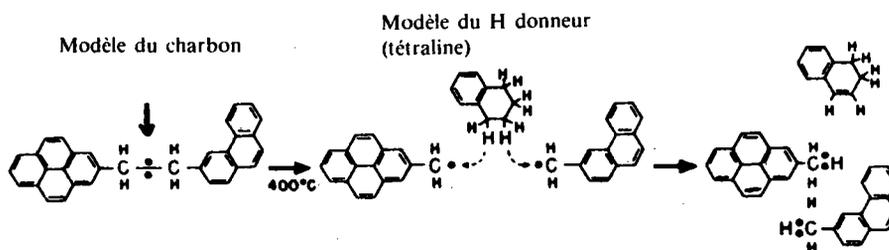


Figure 6. Représentation schématique du mécanisme d'action d'un H donneur (tétraline) initié par dépolymérisation thermique.

Elle peut être corrélée à la formation d'un « gel » dès le début de la dissolution et être associée au gonflement des charbons et à l'imbibition du solvant.

• Au-delà de 5 minutes de réaction, une nette différence apparaît entre les deux solvants :

— en présence de tétraline le taux de conversion dans la pyridine demeure constant, et celui dans le benzène augmente en fonction du temps de réaction. Il y a eu stabilisation des radicaux, formés par dépolymérisation thermique, par transfert d'hydrogène aux dépens de la tétraline ;

— en présence de naphthalène, composé non H donneur, les produits primitivement solubles dans la pyridine et le benzène n'étant pas stabilisés se recondensent pour former des substances non extractibles dans la pyridine d'où la diminution des % de conversion dans la pyridine et le benzène.

Le rôle des substances H donneurs est donc de stabiliser les radicaux formés thermiquement (cf. fig. 6).

Le mécanisme de ce transfert d'hydrogène à partir de la tétraline a été particulièrement étudié sur des substances modèles figurant le charbon, tel le diphenyl éthane en étudiant notamment l'échange isotopique hydrogène-deutérium (48) ou le marquage au ¹⁴C (49).

Nous avons rassemblé dans les tableaux 4, 5 et 6 les travaux plus récents réalisés à partir de solvants autres que la tétraline.

En effet, si la tétraline s'est révélée un modèle commode pour les études de mécanisme, on peut critiquer ce choix pour les raisons suivantes :

— la tétraline n'est certainement pas un constituant principal des solvants de recyclage des procédés où d'autres structures hydroaromatiques plus performantes prédominent ;

— la tétraline est un très mauvais solvant physique du charbon (cf. p. 7).

Le tableau 4 est relatif aux solvants issus soit de traitements du charbon (ex. : goudrons de pyrolyse : huiles anthracéniques et phénanthréniques hydrogénées, huiles de créosote) (SRC)*, soit de la pétrochimie (oléfines, résidus pétroliers), soit préparés par synthèse (polyvinyl cyclohexane).

Le tableau 5 est relatif aux solvants azotés.

Le tableau 6 aux alcools.

Remarque : les composés phénoliques sont présents dans les solvants de recyclage (20 à 30 % du SRC). Ils augmentent eux aussi la solubilité et dans certains cas des taux de conversion de 90 % ont été reportés. Quelques références concernant l'usage des phénols (70-74) figurent dans la bibliographie.

Remarques :

La liquéfaction solvolytique du charbon, à l'aide de coupes par elles-mêmes difficilement valorisables, paraît particulièrement intéressante et devoir être appelée à supprimer les voies classiques d'hydroliquéfaction. On relèvera en particulier dans le tableau 4 l'utilisation des huiles anthracéniques et celle des résidus pétroliers, avec ou sans additif.

Dans le premier cas, un procédé d'extraction est actuellement à l'étude au National Coal Board [(16) p. 100] [(38) p. 267] = 80 à 90 % de solubilisation du charbon peuvent être atteints par extraction à l'aide d'une huile anthracénique à 375-450 °C, sans catalyseur et sans hydrogène moléculaire. Il est opérationnel actuellement à l'échelle de 2 kg/h. Une extension à l'échelle de 200 000 à 500 000 T/jour est envisagée à l'horizon 1990. L'extrait peut conduire soit à un carbone très pur, par cokéfaction, soit à des produits liquides après

(*) Solvent Refined Coal.

TABLEAU 5
Solvants azotés

Solvants	Nature du charbon (conditions)	Références	Résultats
Tétrahydro-1,2 3,4-quinoléine (THQ)	Subbitumineux (425 °C, 69 atm, H ₂ , 1 h).	« Coal conversion in nitrogen compounds » (48). « The advantages and disadvantages of nitrogen containing solvents for coal liquefaction » (59). « The role of nitrogen heterocyclic compounds in coal liquefaction » (60). « Pyrite catalysed coal liquefaction using quinoline (THQ) as an H donor system » (61). « Short contact time liquefaction of coal by using H donor system » (62).	Propriétés remarquables de THQ : — H donneur actif ; — régénérée par hydrogénation de la quinoléine dans les conditions de la liquéfaction ; — excellent solvant. THQ pénètre dans le charbon par son pouvoir H donneur : à 420 °C conversion de 100 %. — Il y aurait inclusion THQ dans les produits de la liquéfaction à haut point d'ébullition (asphaltènes), l'adduction se ferait soit par l'azote, soit par liaison avec l'atome de C en α de l'azote. — La pyrite catalyse l'hydrogénation de l'hétérocycle de la quinoléine — THQ.

hydrocracking catalytique. Dans le second cas, la liquéfaction solvolytique du charbon à l'aide de résidus de distillation sous vide du pétrole, étudié par les auteurs japonais (55, 56), présente des caractéristiques analogues : procédé non catalytique, sans apport d'hydrogène moléculaire, opérant à 400 °C, à p. atm., à l'échelle de 1 T/jour [(16) p. 102]. On obtient ainsi du gaz, des huiles et un brai de solvolysé valorisé au cours de différents traitements ultérieurs.

Solvants « H transferts »

Le rôle des hydrocarbures aromatiques polycondensés

(HAr) comme solvants dans la liquéfaction du charbon est au moins aussi important que celui des H donneurs :

1) ils entrent de façon non négligeable dans la composition des solvants de recyclage à haut point d'ébullition ;

2) ils ont un pouvoir de solvation meilleur que celui de la tétraline. En favorisant la dispersion des produits issus de la décomposition thermique, ils réduisent les réactions de recondensation ;

3) ils peuvent, sous une forme semi-hydrogénée, jouer le rôle H donneur [ex. le dihydro-9,10 pyrène est 40 fois meilleur H donneur que la tétraline (1)]. De plus ils sont rehydrogénés

TABLEAU 6
Action des alcools

Solvants	Charbons (conditions)	Alcools H-donneur références	Résultats
Alcool isopropylique + KOH ou isoPrOK.	Illinois n° 6 (335 °C, 90 min., 138 atm, sans H ₂) (conditions super-critiques).	« Alcohols as H donor media in coal conversion 1 - base promoted H donation to coal by isopropyl alcohol (63).	L'alcool isopropylique joue le rôle de H donneur cf. tétraline, mais le transfert est catalysé par KOH ou isopropylate de K, avec formation d'acétone. $\text{Ar} \rightarrow \text{Ar-OH} + \text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4$ PyS* : 48 % avec tétraline 96 % avec isoPrOH + KOH 50 % avec isoPrOH.
Méthanol + KOH	Illinois n° 6 (400 °C, < 330 atm).	2 - by methanol » (64).	PyS* : 9 % avec MeOH 100 % avec MeOH + KOH attaque au niveau des structures anthracéniques.
Alcools - clivage des liaisons éther-alcoylation - hydrogénation			
Ethanol + NaOH.	6 échantillons C% 71,5 à 87,4 (300-350 °C - 1 h sous N ₂).	« Structural analysis of NaOH-alcohol heated coals » (65).	Objectif : conversion du charbon, sans dégradation, pour étude structurale (RMN) % PyS* ~ 95 %.
Ethanol + NaOH méthanol + KOH isoPrOH NaOH	Taiheiyo coal (vitrinite C % 77,7) (290 °C sous N ₂ - 1 h).	« Dissolution of coal with NaOH-alcohol : effect of alcohol species » (66).	Solvolyse des liaisons éthers : % PyS* = 90-99 %. Réaction accompagnée d'alcoylation et d'hydrogénation (68). PyS* = 92 à 98 %.
Ethanol + NaOH	Idem (300 °C sous N ₂ ou H ₂ : 1 h) (p varie de 1 à 80 atm).	« Effect of pressure and t° on the reaction of coal with alcohol-alkali » (67).	p / - / PyS* (surtout avec EtOH) on aurait : C ₂ H ₅ OH + NaOH → CH ₂ COONa + H ₂
Alcools variés MeOH, EtOH, IsoPrOH, BuOH (n, 100, tert) sans agents basiques.	Taiheiyo coal (vitrinite) (400 °C - sans H ₂ -alcools).	« Solubilities of Taiheiyo (Japan) coal in a series of alcohols » (68).	% PyS* et BS* variables mais BS* # $\frac{\text{PyS}}{2}$ on aurait : R-CH ₂ OH → R-CHO + H ₂ R-CHOH-R' → R-COR' + H ₂ H ₂ → clivage des liaisons éther, hydrogénation ArH, hydrogénéolyse de Ar-OH, solubilisation.
Méthanol ZnO, Cr ₂ O ₃ /Ni.	Taiheiyo coal (77,9 %C) (400 °C - 180 atm).	« Coal liquefaction by the hydrogen produced from methanol » (69).	Liquéfaction du charbon sans utilisation d'hydrogène. Méthanol $\xrightarrow[\text{Cr}_2\text{O}_3]{\text{ZnO}}$ H ₂ + CO ₂ Ex. = à 400 °C - 60 min PyS* 80 %, BS* 40 % avec Ni (ou Mo) en plus, PyS* 99 %, BS* 83 %.
Aucune étude structurale autre que par RMN (65) n'a été faite sur les produits solubles obtenus.			
PyS = fraction soluble dans la pyridine BS = fraction soluble dans le benzène.			

D. CAGNIANT et D. DUMAY

dans les conditions de l'hydroliquéfaction [contrairement au naphthalène (46)]. Des effets synergétiques ont été signalés à ce propos dans les mélanges pyrène-tétraline (1) et d'autres solvants (78). Quatre réactions peuvent intervenir :

- (1) tétraline + 4 R[•] → naphthalène + 4 R-H
- (2) tétraline + 2 pyrène → naphthalène + 2 dihydropyrène
catalyse par matière minérale
du charbon
- (3) pyrène + H₂ → dihydropyrène
- (4) dihydropyrène + 2 R[•] → pyrène + 2 R-H

On voit, d'après les réactions (2) et (4), que le pyrène est capable d'accepter l'hydrogène de la tétraline pour former le dihydropyrène plus actif comme H donneur.

4) Les HAR condensés et en particulier le pyrène, peuvent participer au mécanisme dit de H transfert (« H shuttling »).

On a montré depuis longtemps (75, 76) que pour des temps relativement courts, plus de 80 % de vitrinite sont solubles dans la pyridine en absence d'H₂ et de composés H donneurs : en présence de polyaromatiques, il y aurait redistribution de l'hydrogène parmi les différents constituants du charbon par une réaction de H transfert.

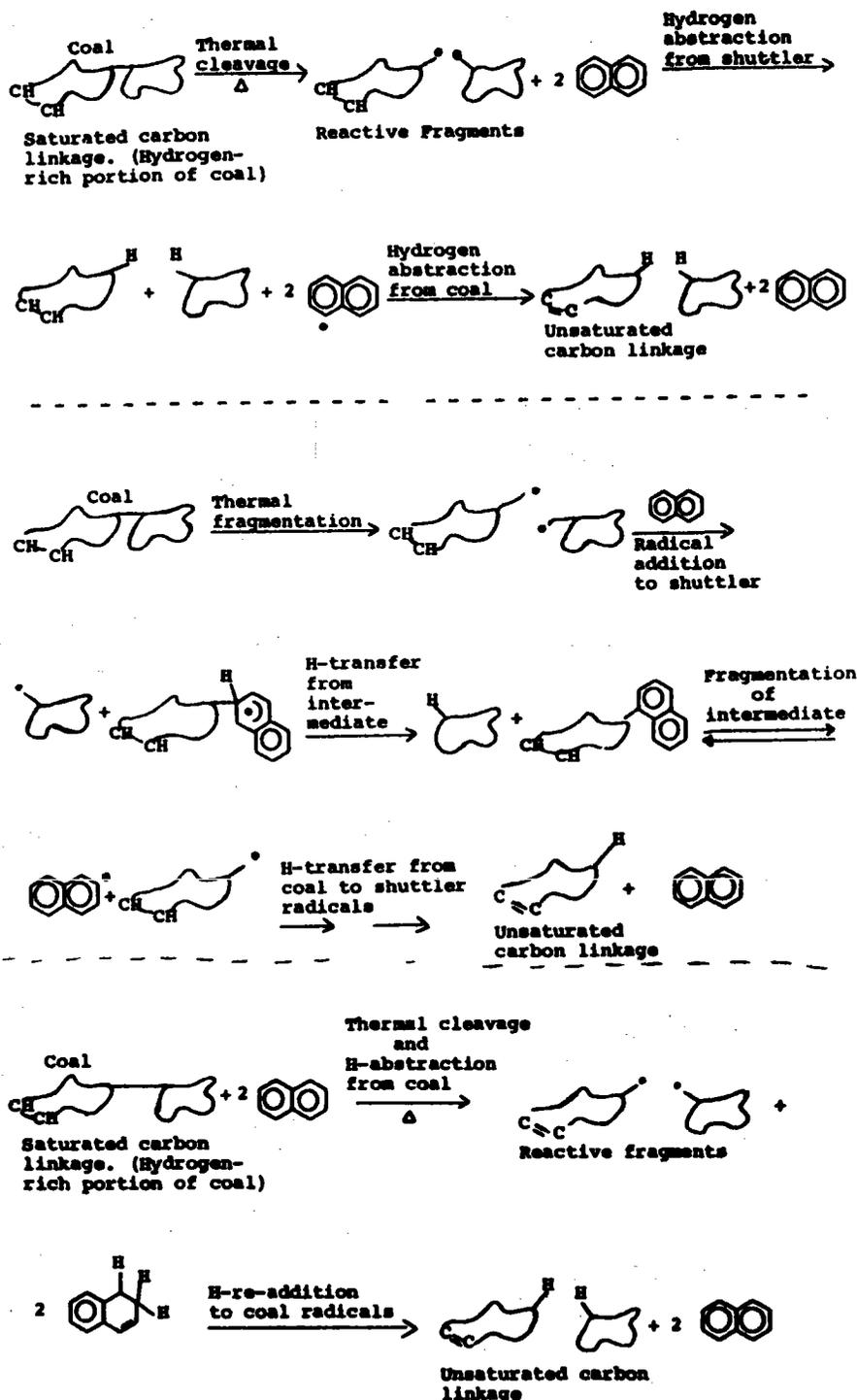


TABLEAU 7

Mécanismes de H transfert selon (42)

TABLEAU 8
H transfert

Solvants	Charbons	Références (1) (75-78)	Résultats
Pyrène avec ou sans tétraline.	Charbons de 66,5 à 82,7 % de C. [3:1 (solvant/charbon), 67 atm, 400 °C, 1 h] (sous Ar ou H ₂).	« Study of coal conversion in polycondensed aromatic compounds » (1).	Une conversion du charbon jusqu'à 90 % (THF soluble) peut être obtenue dans des HAr tels que le pyrène (bon solvant : dihydro-9,10 pyrène = H donneur, pyrène = H transfert), il y a transfert sur le pyrène de groupements alcoyles du charbon 1/60 ^e des atomes de C du charbon).
HAr polycycliques.	Charbons + HAr[1:3] (400 °C, 1 h, atm. inerte).	« H-Shuttling Mechanism » (42).	Taux de conversion variables avec la taille du cycle.
HAr polycycliques-pyrène, ...	Etude sur substances modèles.	« Mechanisms of hydrogen transfer and associated bond cleavage reactions : a rationalization of the effectiveness of pyrene in coal liquefaction solvents » (77).	Le pyrène formerait des radicaux hydro-1 pyrényles qui, par transfert d'hydrogène, provoqueraient l'hydrogénolyse des structures Ar-X-Ar (X = O, CH ₂).
Ib.	Charbons bitumineux et sub-bitumineux (pyrène, tétraline, H ₂ , 67 atm, 400 °, 1 h).	« Synergistic effects between light and heavy solvent components during coal liquefaction » (78).	

Plusieurs mécanismes ont été proposés. Le tableau 7 donne quelques exemples de conversion par les HAr (ex. pyrène) selon Whitehurst et coll. [(42) p. 10-36]. Le tableau 8 donne quelques références sur les travaux réalisés sur les HAr poly-

cycliques dans leur rôle de H transfert. Quelques exemples de % de conversion par traitement de charbon par des solvants polyaromatiques modèles sont donnés tableau 9.

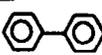
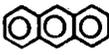
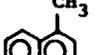
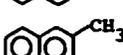
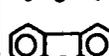
Solvant polyaromatique	% de conversion dans la quinoléine
	20
	13
	14
	32
	48
	50
	55
	66
	80
	83
	
	51
	66
	87

TABLEAU 9 (cf. 42, p. 10-43)

Dissolution du charbon dans des solvants polyaromatiques non donneurs (3/1 polyaromatique/charbon, 400 °C, 1 heure, atm. inerte)

Augmentation de la solubilité par fonctionnalisation du charbon

L'affaiblissement des forces de Van der Waals qui assurent la cohésion des feuillet aromatiques peut résulter de réactions de substitution électrophile des noyaux aromatiques. Un certain nombre d'agents d'acylation et d'alcoylation ont été étudiés avec pour effet une augmentation des rendements d'extraction du charbon dans les solvants.

Le même objectif est à l'origine des nombreuses études faites dans le domaine de l'alcoylation réductrice des charbons et lignites dont une récente mise au point a été faite par L. M. Stock (79).

Le tableau 10 rassemble quelques références sur ce sujet.

Conclusion

Cette vue d'ensemble a permis de montrer l'importance des solvants d'une part dans la conversion du charbon au cours des différents procédés de traitement (hydroliquéfaction, pyrolyse...), et d'autre part dans les études liées à la recherche de la caractérisation structurale des charbons, notamment en fonction du rang.

On assiste dans les toutes dernières années à un développement considérable de recherches dans le domaine de la solvolysé, avec l'appui des technologies nouvelles. Tous les résultats récents concernant la diversité de l'action des solvants, notamment selon la température, sont en accord avec la classification proposée à l'appui de travaux plus fondamentaux dès 1951 par Van Krevelen et coll. (87), reprise en 1983 par J. R. Pullen (38) et qui sera notre conclusion :

A basse température, prédominance de l'action physique : la solvolysé concerne essentiellement les liaisons de faible énergie, d'où l'importance des paramètres de solubilité basés

sur la liaison hydrogène et les forces de Van der Waals (cf. partie I, p. 3).

On distinguera :

Les solvants non spécifiques tels l'éthanol, le benzène, l'éther, le chloroforme, le méthanol et l'acétone. Ces solvants ne dissolvent à une $t^{\circ} < 100^{\circ}\text{C}$ que quelques % du charbon, essentiellement les cires et résines de la matière végétale initiale, occluses dans la matrice carbonée (88).

Les solvants dits spécifiques [cf. Dryden (18)] à propriétés nucléophiles dues à la présence d'un hétéroatome tel l'azote ou l'oxygène : amines primaires, pyridine, DMSO, N-méthyl pyrrolidone-2.

De 20 à 40 % de substances peuvent être extraites à des $t^{\circ} < 200^{\circ}\text{C}$, généralement proches de la t° ambiante, et leurs structures sont très proches de celle du charbon de départ.

Aux températures usuelles des procédés (450°C), l'action chimique prédomine et la solvolysé concerne essentiellement les liaisons de covalence. Ici la nature du solvant et la durée de la réaction sont fondamentales et conduisent à distinguer *les solvants à action dégradante*, essentiellement de nature polycyclique aromatique (ex. : phénanthrène, pyrène). Jusqu'à 90 % du charbon peuvent être extraits par un mécanisme de transfert d'hydrogène, mécanisme particulièrement important dans les réactions rapides dites à temps de contact court. Le solvant est ici inchangé ayant simplement participé à une redistribution de l'hydrogène au sein de la matrice carbonée.

Enfin *les solvants « réactifs »* qui, après dépolymérisation thermique du charbon à 450°C , réagissent avec les radicaux ainsi obtenus par transfert de leur hydrogène. On trouve ici les H donneurs (tels la téraline, la tétrahydroquinoléine). L'hydrogène utilisé dans le procédé sert essentiellement à la réhydrogénation du solvant.

Les tableaux 4, 5, 6, 8 ont donné les plus récents travaux développés dans ces deux derniers domaines qui concernent essentiellement l'action des solvants dans les procédés.

TABLEAU 10
Solubilisation par fonctionnalisation

Réactifs	Références	Résultats
<p>Agents d'alcoylation Oléfines — origine pétrolière — isobutylène — halogénures d'alcoyle (AlCl_3)</p>	<p>« Solubilisation of coal with olefins and cracked oils from petroleum ». (80) (81-83)</p>	<p>Conversion du charbon en produits solubles, l'addition de groupements alcoyles (ou aryles) ayant pour effet d'affaiblir les liaisons de Van der Waals qui maintiennent ensemble les feuillet aromatiques du charbon. A titre d'exemple on note une augmentation de solubilité (PyS) par traitement en présence d'huile de cracking soit à p. atm ($125-150^{\circ}\text{C}$ - en présence de TFMS*) soit dans les conditions supercritiques (350°, 50 atm). De même l'hydroliquéfaction d'un charbon alcoylé par une huile légère (p. Tos OH) (410°C, 50 atm) conduit à une augmentation de la solubilité dans le benzène par rapport au charbon non prétraité. PyS et BS variables selon les conditions. Meilleurs résultats avec alcools ramifiés.</p>
<p>Alcools</p>	<p>« Solubility increase of coal by alkylation with various alcohols (84) (alcools - 350 à 400°C - ZnCl_2 sous 1 atm N_2) ». (85)</p>	<p>Extraction dans les solvants (benzène-méthanol-quinoléine).</p>
<p>Agents d'acétylation chlorures d'acides aliphatiques (AlCl_3) anhydride succinique (AlCl_3) acides gras. Agent d'amido méthylation N-hydroxyméthyl benzamide ou phtalimide $\text{Ar}-\text{CO}-\underset{\text{H}}{\text{N}}-\text{CH}_2\text{OH}$ (HCl, H_2SO_4)</p>	<p>« Solvolytic extraction of coal through acylation and amido-méthylation » (86).</p>	<p>Evite les inconvénients de AlCl_3 (réaction de cracking et recondensation).</p>

(*) TFMS = acide trifluorométhane sulfonique - pTosOH = acide p. toluène sulfonique.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE 1985 N° 3

BIBLIOGRAPHIE

- (1) DERBYSHIRE F. J. et WHITEHURST D. D., *Fuel*, 1981, **60**, 655.
- (2) WHITEHURST D. D., MITCHELL T. O. et FARCASIU M., *Coal Liquefaction*, Academic Press, New York, 1980, p. 287 (et références incluses).
- (3) HILDEBRAND J. H. et SCOTT R. L., *The solubility of non electrolytes*, 2^e éd., Reinhold, New York, 1949.
- (4) LAWSON D. D. et INGHAM J. D., *Nature*, 1969, **223**, 614.
- (5) BARTON A. F. M., *Chem. Rev.*, 1975, **75**, 731.
- (6) SANDHOLM B., *Suom. Kemistiseuran Tied.*, 1970, **79**, 14.
- (7) HOMBACH H. P., *Fuel*, 1980, **59**, 465.
- (8) HANSEN C. M., *J. Paint Technology*, 1967, **39**, p. 39 et 104. *Ing. Eng. Chem. Prod. Res. and Developpt.*, 1962, **8**, 2.
- (9) HOMBACH H. P. et WEIMANN B., *Proceedings International Conference on Coal Science*, Düsseldorf 7-9 sept. 1981, p. 428 - Verlag Glückauf GmbH - Essen 1981.
- (10) TEAS J. P., *J. Paint Technology*, 1968, **40**, 19.
- (11) a) GUTMAN V., *Electrochimica Acta*, 1976, **21**, 661.
b) GUTMAN V., *The Donor Acceptor approach to Molecular Interactions*, Plenum Press, New York, 1978.
- (12) CHASTRETTE M., *Tetrahedron*, 1979, **35**, 1441.
- (13) MARZEC A., *Proceedings International Conference on Coal Science*, Düsseldorf 7-9 sept. 1981, p. 98 - Verlag Glückauf GmbH - Essen 1981.
- (14) MARZEC A., JUZWA M., BETLEJ K. et SOBKOWIAK M., *Fuel Processing Technology*, 1979, **2** (1), 35.
- (15) MARZEC A., JUZWA M. et SOBKOWIAK M., *Gasif. liquif. Coal Conference*, Katowice Poland, 1979, 23-27 avril. COAL/SEM. 6/R-62 United Nations Economic Commission for Europe.
- (16) Report IEA Coal Research, 14/15 Lower Grosvenor Place, London SW1W OEX, ISBN 92, 9029, 078-1, 1981, p. 20.
- (17) DRYDEN I. G. C., a) *I Fuel*, 1951, **30**, p. 39 ; b) *II Fuel*, 1951, **30**, p. 145 ; c) *III Fuel*, 1951, **30**, p. 217 ; d) *IV Fuel*, 1952, **31**, p. 176.
- (18) DRYDEN I. G. C., *Chemistry of Coal Utilization*, Supplementary Volume, H. H. Lowry, John Wiley, New York, 1963, p. 137.
- (19) VAN KREVELEN D. W., *Coal : Typology Chemistry Physics, Constitution*, Elsevier Amsterdam, 1961.
- (20) DRYDEN I. G. C., *Chemistry of Coal Utilization*, Second Supplementary volume, Wiley, New York, 1981, p. 490.
- (21) SPENCE J. A. et WAHRMAN M., *Fuel*, 1970, **49**, 395.
RAHMAN M. et VAHRMAN M., *Fuel*, 1971, **50**, 318.
PALMER T. J. et VAHRMAN M., *Fuel*, 1972, **51**, 14, 22.
VAHRMAN M. et WATTS R. H., *Fuel*, 1972, **51**, 130, 235.
- (22) VAN BODEGOM B., VAN VEEN J. A. R., VAN KESSEL G. M. M., SINNIGENIJSSEN M. W. A. et STUIVER H. C., *Fuel*, 1984, **63**, 346.
- (23) BLESSING J. E. et ROSS D. S., *Organic Chemistry of Coal*, ACS Symposium Series, 1978, **71**, p. 171.
- (24) MAJEWSKI W., LISICKI Z., RYBINSKI W., Compendium 82/83, Kurzfassung der Vorträge der 27 DGGMK, haupttagung 1982, Aachen.
- (25) BARTLE D. K., MARTIN T. G. et WILLIAMS D. F., *Fuel*, 1975, **54**, 226.
- (26) WHITEHEAD J. C. et WILLIAMS D. F., *J. Inst. Fuel*, 1975, **68**, 182.
- (27) MADDOCKS R. R., GIBSON J. L. et WILLIAMS D. F., *Chem. Eng. Prog.*, 1979, **75**, 49.
- (28) BARTLE D. K., LADNER W. R., MARTIN T. G., SNAPE C. E. et WILLIAMS D. F., *Fuel*, 1979, **58**, 413.
- (29) GANGOLI N. et THODOS G., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 1977, **16**, 208.
- (30) MADDOCKS R. R. et GIBSON J., *Chem. Eng. Prog.*, 1977, **6**, 59.
- (31) TUGRUL T. et OLCAY A., *Fuel*, 1978, **57**, 415.
- (32) BARTLE D. K., CALIMLI A., JONES D. W., MATTHEWS R. S., OLCAY A., PAKDEL H. et TUGRUL T., *Fuel*, 1979, **58**, 423.
- (33) BARTLE D. K. et ZANDER M., *Erdöl und Kohle*, 1983, **36**, 15.
- (34) VAHRMAN M., *Fuel* (London), 1970, **49**, 5 ; *Chemistry in Britain*, 1972, **8**, 16.
- (35) NOVOTNY M., SPRINGSTON S. R., PEADEN P. A., FJELDSTED J. C. et LEE M. C., *Anal. Chem.*, 1981, **53**, 4074.
- (36) GERE D. R., BOARD R. et MC MANIGILL D., *Anal. Chem.*, 1982, **54**, 736.
- (37) SQUIRES T. G., VENIER C. G., HUNT J. D., SHEI J. C. et SMITH B. F., *Fuel*, 1982, **61**, 1170.
- (38) PULLEN J. R., *Coal Science*, Academic Press, 1983, vol. 2, p. 254 à 259.
- (39) JACKSON W. R., LARKINS F. P., THEWLIS P. et WATKINS G., *Fuel*, 1983, **62**, 606.
- (40) NEAVEL R. C., *Coal Science*, Academic Press, 1982, vol. 1, p. 1 à 17.
- (41) POUTSMA L., *Oak Ridge National Laboratory*, Fossi Energy Program Quaterly Progress Report, 1981, n° 5833-5861 ; 1982, n° 5877-5903-5923-5944 ; 1983, n° 5955-5990-6008-6025.
- (42) WHITEHURST D. D., FARCASIU M., MITCHELL T. O. et DICKERT J. J., *The Nature and Origin of asphaltenes in processed coal*, EPRI RP 410, vol. 2 final report 1979, p. 10-36.
- (43) *Proceedings International Conference on Coal Science*, Pittsburgh USA, 15-19 août 1983, Ed. IRA.
- (44) *Proceedings International Conference on Coal Science*, Düsseldorf, 7-9 septembre 1981, Verlag Glückauf GmbH - Essen 1981.
- (45) *Organic Chemistry of Coal*, J. W. LARSEN ed., ACS Symposium Series 71, 1978.
- (46) DERBYSHIRE F. J., ODOERFER G. A. et VARGHESE P., *Proceedings International Conference of Coal Science*, Pittsburg USA 1983, p. 130, Ed. IEA.
- (47) DERBYSHIRE F. J., ODOERFER G. A. et WHITEHURST D. D., *Fuel*, 1984, **63**, 56.
- (48) BENJAMIN B. M., MICHALCZYK M. J. et WOODY M. C., *Oak Ridge*, Reprints of papers sponsored by Fuels and Petrochemicals division 88^e National Meeting AICH E, Philadelphia 1980, 8-12 juin, p. 366.
- BENJAMIN B. M., DOUGLAS E. C. et MESMER S., *Chem. Div. Ann. Report*, 1981, 2.2.1., Chemistry of Coal Liquefaction.
- (49) COLLINS C. J., RAAEN V. F., BENJAMIN B. M. et KABALKA G. W., *Fuel*, 1977, **56**, 107 ; COLLINS C. J., RAAEN V. F. et BENJAMIN B. M., *Fuel*, 1978, **57**, 269 ; COLLINS C. J., RAAEN V. F., BENJAMIN B. M., MAUPIN P. H. et ROARK W. H., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1979, **101**, 5009.
- (50) CURTIS C. W., GUIN J. A., JENG J. et TARRER A. R., *Fuel*, 1981, **60**, 677-684.
- CURTIS C. W., GUIN J. A., HALE M. A. et SMITH N. L., *Proceedings International Conference on Coal Science*, Pittsburg USA 1983, 164-167, Ed. IEA.
- (51) STADELHOFFER J., *Erdöl und Kohle*, 1983, **36** (1), 11.
- (52) RUBERTO R. G., CRONAUER D. C., JEWELL D. M. et SESHADRI K. S., *Fuel*, 1977, **56**, 17.
- (53) *Ibid.*, *Fuel*, 1977, **56**, 25.
- (54) SHIMOMURA M. et SANADA Y., *Fuel Process Technology*, 1981, **4**, 229.
- (55) HONDA H., *10th World Petroleum Conference*, Bucarest, 1979, p. 431.
- (56) SEKEGUCHI Y. et WHILE D. H., *Fuel*, 1983, **62**, 908.
- (57) ANDERSON L. L., SHIFAI M. Y. et HILL G. R., *Fuel*, 1974, **53**, p. 32.
- (58) DERBYSHIRE F. J., ODOERFER G. A. et WHITEHURST D. D., *Fuel*, 1984, **63**, 56.
- (59) CRONAUER D. C. et MC NEIL R. I., *Proceedings International Conference on Coal Science*, Pittsburg, USA 1983, p. 176, Ed. IEA.
- (60) HELLGETH J. W., TAYLOR L. T. et SQUIRES A. M., *Proceedings International Conference on Coal Science*, Pittsburg USA 1983, p. 172, Ed. IEA.
- (61) GUIN J. A., CURTIS C. W. et KWON K. C., *Fuel*, 1983, **62**, 1412.
- (62) KAWAI T., MK 610. Dpt of Applied Chemistry, Faculté des Sciences de Tokyo, rapport 1983 (anglais) (communiqué par l'auteur), 1982, **61**, p. 380 ; *J. Fuel Soc. of Japon* (en japonais), 1982, **61**, p. 746 ; 1981, **60**, p. 751.
- (63) ROSS D. S. et BLESSING J. E., *Fuel*, 1979, **58**, 433.
- (64) *Ibid.*, *Fuel*, 1979, **58**, 438.
- (65) MAKABE M. et OUCHI K., *Fuel*, 1979, **58**, 43.
- (66) OUCHI K., OZAWA H., MAKABE M. et ITOH H., *Fuel*, 1981, **60**, 474.
- (67) MAKABE M. et OUCHI K., *Fuel*, 1981, **60**, 327.
- (68) MONDRAGON F., MAKABE M., ITOH H. et OUCHI K., *Fuel*, 1981, **60**, 996.
- (69) MONDRAGON F. et MAKABE M., *Fuel*, 1982, **61**, 392.

D. CAGNIANT et D. DUMAY

- (70) LARSEN J. W., SAMS T. L. et RODGERS B. R., *Fuel*, 1981, **60**, 335.
- (71) BENJAMIN B. M., HENDRICKS M. S. et LARSEN J. W., *Chem. Div. Ann. Report*, 1981, 2.2.2 Chemistry of Coal Liquefaction.
- (72) KAMIYA Y., SATO H. et YAO T., *Fuel*, 1978, **57**, 681.
- (73) DARIAGÈ L. J. et BAILEY M. E., *Fuel*, 1976, **55**, 202.
- (74) OUCHI K., IMUTA K. et YAMASHITA Y., *Fuel*, 1973, **52**, 156.
- (75) VEBERSFELD J., ETIENNE E. et COMBRESSON J., *Nature*, 1954, **174**, 654.
- (76) INGRAM D. E. J., TAPLY J. G., JACKSON R., BOND R. L. et MURNAHGAN A. R., *Nature*, 1954, **174**, 197.
- (77) McMILLEN D. F., OGIER V. C., CHANG S. I., FLEMING R. H. et MALHOTRA R., *Proceedings International Conference on Coal Science*, 1983, Pittsburg USA, 1983, p. 199, Ed. IEA.
- (78) DERBYSHIRE F. J., VARGHESE P. et WHITEHURST D. D., *Fuel*, 1982, **61**, 859.
- (79) STOCK L. M., *Coal Science*, Academic Press, 1982, vol. 1, p. 161.
- (80) ONO S., CHIBA T. et SANADA Y., *J. Chem. Soc. Jpn. Chem. Ind. Chem.*, 1980, 874. SANADA Y., YOKOYAMA S., SHIMOMURA M., ONO S. et MORITOMI M., *Proceedings International Conference on Coal Science*, Düsseldorf 7-9 sept. 1981, p. 92, Verlag Glückauf GmbH - Essen 1981.
- (81) LARSEN J. W. et KUEMMERLE E. W., *Fuel*, 1976, **55**, 162.
- (82) KROGER C. et DE VRIES G., *Liebig. Ann. Chem.*, 1962, **652**, 35.
- (83) SCHLOSBERG R. H., GORBATY M. L. et ACZEL T. J., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1978, **100**, 4188 ; SCHLOSBERG R. H., GORBATY M. L. et LANG R. J., *Fuel*, 1978, **57**, 424 ; SCHLOSBERG R. H., NEAVEL R. C., MAAS P. S. et GORBATY M. L., *Fuel*, 1980, **59**, 45.
- (84) MONDRAGON F., ITOH H. et OUCHI K., *Fuel*, 1982, **61**, 1131.
- (85) HODEK W. et KOELLING H., *Fuel*, 1973, **52**, 220.
- (86) SHARMA D. K., MIRZA Z. B. et SARKAR M. K., *Fuel*, 1983, **62**, 292.
- (87) OELE A. P., WATERMAN H. I., GOEDKOOP M. L. et KREVELEN D. W., *Fuel*, 1951, **30**, 169.
- (88) WISE W. S., *Solvent treatment of coal*, Mills Boon 1971, London UK.

I₂ - CARACTERISATION DES RESIDUS PETROLIERS ET CHARBONNIERS

CARACTERISATION DES PRODUITS

Pour étudier la solvololyse des charbons et des brais, il faut connaître la nature des produits de départ et d'arrivée ce qui nécessite une connaissance approfondie des techniques d'analyses. Nous présentons dans ce chapitre les méthodes analytiques couramment utilisées pour la caractérisation de tels produits en nous attachant aux limites d'étude de chacune d'entre-elles.

1. METHODES PAR EXTRACTION AUX SOLVANTS SELECTIFS

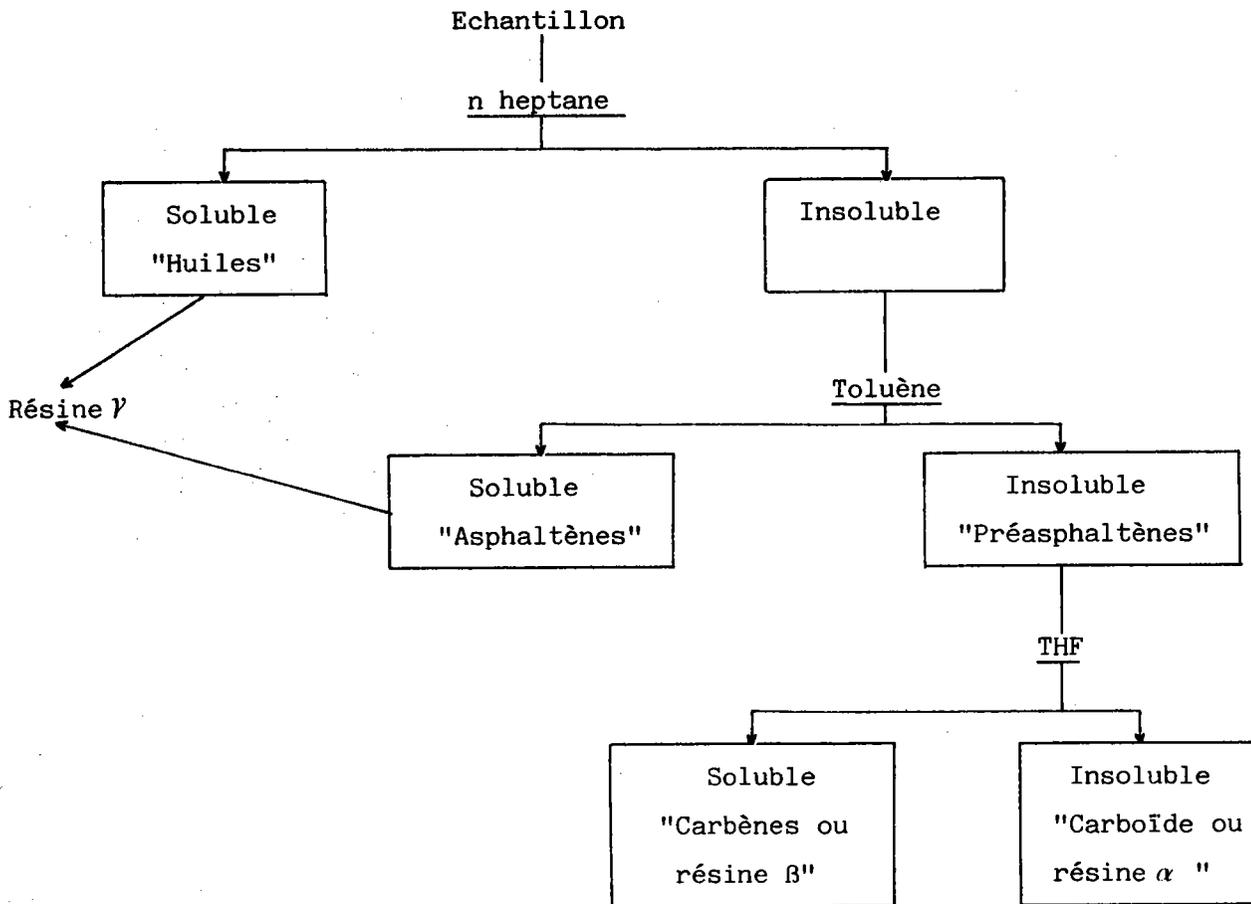
Les résidus de pyrolyse du charbon ou d'hydroliquéfaction sont constitués de mélanges très complexes qui nécessitent un fractionnement primaire afin d'en faciliter l'analyse ultérieure. Ce fractionnement basé sur des caractères de solubilité dans un jeu de solvants donné définit différentes fractions habituellement dénommées : huiles - asphaltènes - carbènes et carboides. Le pourcentage relatif de chacune de ces fractions est fonction du protocole d'extraction utilisé et nécessite une manipulation plus ou moins longue selon la méthode choisie.

1.1. Protocole selon YEN (1)

Applicable aux échantillons liquides et solides, ce protocole réside en une solubilisation séquentielle dans l'heptane, le toluène, puis le THF.

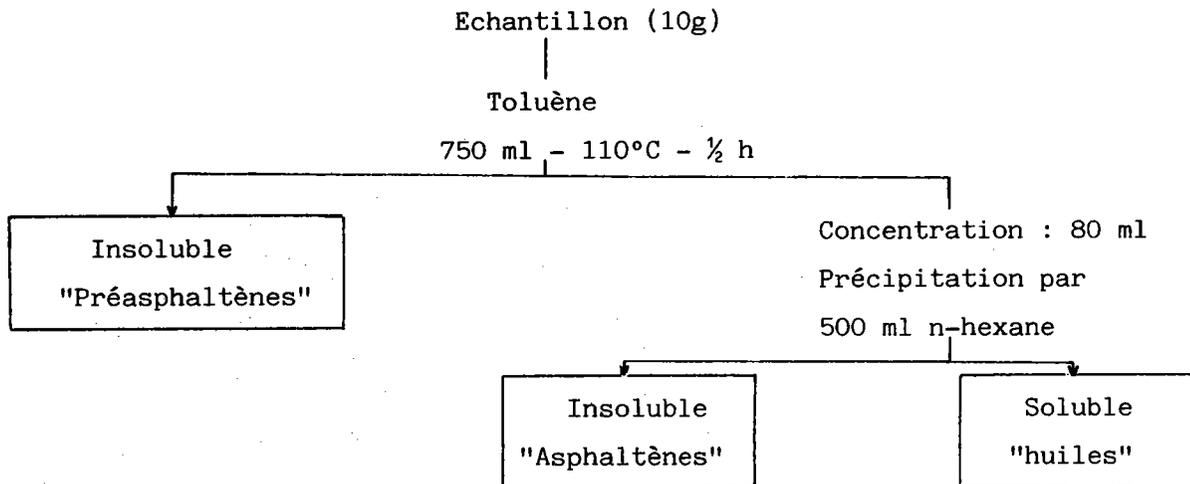
Cette extraction peut se faire à "froid" (Soxhlet) ou à "chaud" (Kumagawa). Ces considérations de "froid et chaud" se rapportent à la température du solvant condensé sur l'échantillon. Dans les deux cas, cette température est supérieure à la température ambiante.

D'autres variantes sont citées dans la littérature concernant la nature et l'ordre des solvants. Ainsi SCHULTZ et MIMA⁽²⁾ extraient au Soxhlet la partie toluène soluble qui, après concentration, est précipitée dans le n-pentane pour séparer les fractions huiles et asphaltènes.



1.2. Protocole selon la méthode SIGRI

Dans le même esprit, la méthode d'extraction selon SIGRI consiste à solubiliser l'échantillon dans du toluène porté à ébullition, puis à précipiter les asphaltènes par le n-hexane.



Cette technique couramment utilisée par les cokiers pour caractériser les goudrons et les brais présente deux inconvénients majeurs.

- L'extraction à la température d'ébullition du toluène peut provoquer une dégradation de l'échantillon.
- La précipitation dans le n-heptane est fonction de la concentration en asphaltène de l'extrait toluénique avant précipitation à l'hexane⁽³⁾.

1.3. Extraction par filtration sous pression⁽⁴⁻⁶⁾

Ce fractionnement consiste à disperser l'échantillon de façon indépendante dans du THF, du toluène ou du cyclohexane puis à filtrer sous pression les solutions. La dispersion est effectuée dans un bain à ultra-sons ou par ajout de 5 ml de THF/g d'échantillon, dans le cas d'extraction d'huiles fortement polaires⁽⁵⁾.

Cette technique semble être rapide et reproductible (0,3 à 0,6% d'incertitude pour la fraction cyclohexane soluble) mais présente également deux inconvénients :

- Nécessité d'un montage particulier
- Détermination des pourcentages en asphaltène et carbène par différence alors que ceux-ci peuvent agir comme cosolvant ou antisolvant.

1.4. Extraction par ultra-sons : sonication

Cette méthode de séparation, proposée par BOCKRATH et SCHWEIGHARDT⁽³⁾ utilise également les ultra-sons pour extraire au n-heptane la fraction huile. A noter que bien avant (1951), DRYDEN avait attiré l'attention sur l'intérêt de la sonication comme mode d'extraction (Réf. 17b p. 17).

La fraction insoluble est à nouveau extraite au toluène puis au THF pour obtenir directement les fractions asphaltènes, carbènes et carboïdes.

Cette technique a fait l'objet en 1983 d'un brevet déposé par TEWARI et SCHWEIGHARDT⁽⁷⁾ qui préconisent l'utilisation de pentane, de benzène, puis de pyridine ainsi que la solidification (N_2 liquide) puis le broyage des échantillons liquides.

Il faut noter que cette technique présente plusieurs avantages à savoir :

- Extraction à température ambiante
- Elimination des techniques de précipitation
- Rapidité
- Détermination directe des diverses fractions.

Cependant, le choix des solvants a une influence considérable sur le fractionnement des échantillons et il apparait essentiel de définir avec précision le mode opératoire adopté pour effectuer des études comparatives.

Deux exemples sont cités à cet effet.

JACKSON et col.⁽⁸⁾, comparant l'extraction au Soxhlet et aux ultrasons sur un hydroliquéfiat, ont obtenu une bonne corrélation entre les deux méthodes sous réserve d'une durée d'extraction au Soxhlet \geq 12 h.

Pour leur part, SCHULTZ et MIMA⁽²⁾ ont comparé les teneurs en asphaltène d'un hydroliquéfiat obtenu par ces deux méthodes. Aucune différence significative ne peut être mise en évidence si on prend soin de concentrer l'échantillon dans un volume défini de toluène avant la précipitation à l'hexane (2ml de toluène/g d'échantillon). Cette observation rejoint celle de BOCKRATH et col.⁽³⁾ qui préconisent quant à eux 3 ml de toluène/g d'échantillon comme seuil de sécurité avant l'addition de 40 fois le volume de pentane.

2. METHODES CHROMATOGRAPHIQUES - FRACTIONNEMENT SECONDAIRE

Les fractions obtenues par extraction aux solvants sélectifs sont encore très complexes et nécessitent un fractionnement secondaire. A cette fin, diverses techniques chromatographiques peuvent être utilisées soit au stade préparatif soit au stade analytique. Elles se différencient également par la nature des phases et des phénomènes mis en jeu dans la séparation.

Compte tenu de la performance et de la multiplicité des techniques chromatographiques on peut relever un nombre impressionnant de travaux parus dans ce domaine. Il n'est pas dans notre intention de passer en revue toutes ces publications mais de citer uniquement celles qui nous ont paru les mieux adaptées à l'étude des produits lourds issus du charbon.

Le tableau ci-dessous résume l'ensemble des techniques disponibles pour l'analyse de nos échantillons.

Méthodes	Adsorbants	Remarque
Chromatographie liquide d'adsorption	-silice -alumine -phase inverse -silice greffée	- grande variété dans le jeu des solvants d'éluion - peut être réalisée en mode normal ou HPLC
Chromatographie de perméation de gel	- μ styrigel	- préparatif ou analytique - accès aux masses molaires
Chromatographie par échange d'ions	- résines échangeuses d'ions	- étude des fractions polaires
Chromatographie gazeuse (CPV)	- colonnes remplies - colonnes capillaires (CC)	- CC intéressant pour l'étude des polyaromatiques et composés polaires

Méthodes chromatographiques pour l'analyse
de nos échantillons

2.1. METHODES CHROMATOGRAPHIQUES ENVISAGEES AU STADE PREPARATIF

L'objectif de telles méthodes est la détermination des bilans pondéraux des différentes classes de composés séparées en fonction de leur polarité, de leur caractère acido-basique ou de leur masse molaire. Ces chromatographies peuvent être réalisées en mode classique ou en haute performance (HPLC) ce qui diminue considérablement le temps d'analyse.

2.1.1. Chromatographie d'adsorption

Cette technique de séparation est basée sur la différence de polarité des sites actifs de l'adsorbant et de la phase mobile vis-à-vis des divers constituants de l'échantillon.

Le choix des solvants (de force éluotrope croissante) est dicté par :

- * La nature de l'échantillon qui selon la teneur en asphaltènes carbènes ou carboïdes devra subir une pré-séparation.
- * Le fractionnement recherché (plus ou moins fin).
- * Les phénomènes de rétention de l'échantillon sur l'adsorbant choisi.

FARCASIU et col. (9-11) ont développé une série de techniques chromatographiques pour la caractérisation des hydroliquéfiats du charbon. Ce sont des méthodes de séparation par élution séquentielle sur silice (ou silice et alumine) dite SESC (Sequential Elution by Solvents Chromatography).

Dans le tableau 11 nous avons reporté les solvants d'élution utilisés ainsi que les attributions proposées par ces auteurs pour les principaux types de composés présents dans les fractions.

Fraction	Eluant	Type de composés
1	hexane	saturés
2	hexane 85% benzène 15%	aromatiques
3	CHCl ₃	aromatiques polaires hétérocycliques (N,O,S) non basiques
4	CHCl ₃ 90% Et ₂ O 10%	phénols
5	Et ₂ O 97% EtOH 3%	hétérocycles azotés basiques
6	MeOH	hétéroatomes multi- fonctionnels (hétéroatomes - 10% en poids)
7	CHCl ₃ 97% EtOH 3%	Polyphénols
8	THF	Polyfonctionnels
9	Pyridine	Polyfonctionnels
10	Non élué	

TABLEAU 11 SESC sur silice⁽⁹⁾ d'une huile de recyclage SRC I

Ces méthodes appliquées aux hydroliquéfiats bruts ne présentent pas de difficultés majeures pour les produits exempts de préasphaltènes^(12,13). Cependant la présence en quantité importante de ces composés (cas des goudrons et brais de pyrolyse) conduit à des rétentions irréversibles de ces fractions lourdes sur les adsorbants. Par conséquent, une pré-séparation par extraction aux solvants sélectifs s'impose et la plupart des travaux concernent uniquement les fractions huiles et asphaltènes.

Dans le cas des huiles, l'alumine est l'adsorbant le plus souvent préconisé⁽¹⁴⁾ pour obtenir en une seule opération la séparation classique ; saturés, aromatiques, polyaromatiques, composés azotés puis phénoliques. La séquence des solvants et les fractions résultantes sont décrites dans le tableau 12.

Fraction	Solvant	Espèces chimiques
1	heptane	hydrocarbures saturés
2	heptane 96% benzène 4%	hydrocarbures monoaromatiques alcoylés
3	heptane 85% benzène 15%	hydrocarbures diaromatiques
4	THF 99% EtOH 1%	hydrocarbures polyaromatiques dibenzofuranne - composés azotés non basiques
5	THF 95% EtOH 5%	Composés azotés basiques
6	THF 90% eau 10%	Phénols
7	-	Composés non élués

TABEAU 12 - SESC sur alumine⁽¹⁴⁾ d'un échantillon de SRC II

Dans le cas des asphaltènes, on utilise préférentiellement la silice⁽¹⁾ moins adsorbante que l'alumine, avec un simple jeu de trois solvants : toluène - éther anhydre - tétrahydrofuranne. Il convient de remarquer qu'après séparation sur silice, la première fraction éluee au toluène (30 à 50 % selon les échantillons) est soluble en grande partie dans l'hexane⁽¹⁾.

Cela laisse supposer que la fraction asphaltène, défini par son critère de solubilité dans le toluène, serait formée de composés lourds piégeant une quantité importante de produits appartenant normalement à la fraction "huile"^(9,12,15), soluble dans l'hexane.

2.1.2. Chromatographie sur résines échangeuses d'ions⁽¹⁶⁾

Cette chromatographie repose sur le caractère acido-basique de certains constituants hétéroatomiques (O,N,S) des fractions huiles et asphaltènes. Selon que l'on utilise une résine fortement basique du type amberlyst A26 ou fortement acide du type amberlyst A15, on récupère les fractions acides ou basiques en les éluant respectivement avec un mélange toluène-acide acétique ou toluène-triéthylamine.

La difficulté de cette technique consiste essentiellement dans la désorption quantitative de ces acides ou de ces bases retenus sur la colonne⁽¹²⁾.

2.1.3. Chromatographie d'exclusion ou chromatographie de perméation de gel (CPG)

Cette méthode est basée sur la séparation des composés, en fonction de leur volume hydrodynamique, sur des gels de silice greffée ou de polystyrène en milieu isochratique (THF ou toluène le plus souvent). Les molécules les plus grosses ne pouvant pénétrer dans les pores sont éluées en premier.

Dans la mesure où il y a corrélation entre ce volume et la masse molaire, on a ainsi une séparation des constituants en fonction de cette masse. Cette situation est courante dans l'étude des polymères et la méthode la plus simple consiste alors à se référer à une courbe d'étalonnage établie à partir de polystyrènes ayant des structures similaires aux substances étudiées⁽¹⁷⁾.

Dans le cas des asphaltènes du charbon, l'hétérogénéité des échantillons rend très difficile l'application de cette méthode. Pour des polymères de nature chimique différente, on utilise habituellement l'étalonnage universel⁽¹⁸⁾ en disposant à la sortie des colonnes un détecteur viscosimétrique.

Cependant, les performances de ces détecteurs ne permettent pas à l'heure actuelle d'obtenir une sensibilité suffisante dans le domaine des faibles masses moléculaires⁽¹⁹⁾ (cas des asphaltènes du charbon), comparées aux fortes masses rencontrées usuellement dans la chimie des polymères.

Compte tenu de ces difficultés, la chromatographie d'exclusion au stade préparatif sert essentiellement à l'obtention de fractions étalons^(20,21) dont la masse molaire \overline{M}_n est déterminée par osmométrie de tension de vapeur (VPO).

Quoi qu'il en soit, la chromatographie d'exclusion reste la seule méthode chromatographique adaptée à l'étude des fractions lourdes (asphaltènes) car celles-ci ne sont pas retenues irréversiblement sur les colonnes utilisées.

2.2. METHODES CHROMATOGRAPHIQUES ENVISAGEES AU STADE ANALYTIQUE

L'objectif est ici la séparation poussée des différentes familles de composés obtenues par chromatographie préparative ou par extraction aux solvants sélectifs afin d'aboutir, dans le meilleur des cas, à l'identification des structures.

2.2.1. Chromatographie gazeuse sur colonne capillaire (CC)

Les colonnes classiques de chromatographie gazeuse ont une résolution trop faible pour séparer tous les constituants présents dans les huiles charbonnières. Cependant, l'apparition des colonnes capillaires, haute résolution (+ 100 000 plateaux théoriques), garnies de méthyl ou phényl méthyl silicones, place cette technique au premier rang des méthodes de séparation des hydrocarbures aromatiques de 1 à 7 noyaux⁽²²⁾ et des composés hétéroatomiques⁽²³⁻²⁸⁾.

La détection est généralement réalisée par ionisation de flamme (FID)⁽²⁸⁾ car les quantités injectées sont beaucoup trop faibles pour envisager un piégeage en sortie de colonne en vue d'une identification spectroscopique. La méthode de choix réside dans le couplage chromatographie gazeuse - spectroscopie de masse (CC-SM)⁽²⁹⁻³¹⁾ qui permet d'identifier directement les divers composés.

Cependant, cette technique est relativement onéreuse et l'on préfère habituellement utiliser les méthodes classiques d'étalonnage pour déterminer à posteriori les structures présentes dans l'échantillon. Pour s'abstraire des problèmes liés à la programmation du gradient thermique LEE et col.⁽³²⁾ ont défini un indice de rétention pour toute une série de composés aromatiques et hétérocycliques.

D'autres travaux similaires^(33,34) permettent actuellement d'avoir une banque de données suffisamment importante pour identifier une grande partie des structures.

Cependant la chromatographie CC est limitée par volatilité des échantillons ce qui restreint son domaine d'étude à la fraction huile des goudrons et brais de pyrolyse.

Notons qu'un travail récent⁽³⁰⁾ a conduit par couplage CC/SM à l'identification d'environ 400 composés polycycliques aromatiques ou polaires, hétérocycliques azotés notamment, dans une huile anthracénique.

2.2.2. Chromatographie liquide haute performance (HPLC)

Cette technique est réservée généralement à l'analyse de coupes plus lourdes que celles étudiées par chromatographie capillaire. Pour ce faire, on dispose de diverses phases stationnaires dont les plus utilisées sont les phases inverses et polaires, les complexes par transfert de charge sur silice greffée, et les gels jouant le rôle de tamis moléculaire (perméation de gel).

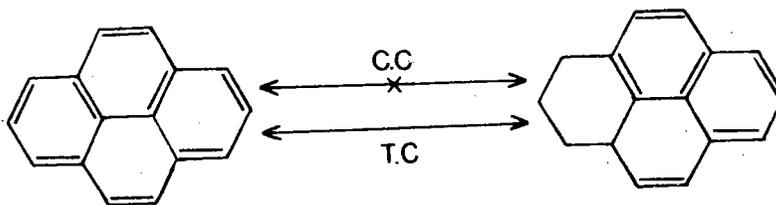
a) Phases inverses et polaires

Selon la nature du greffage on parle de phase inverse lorsque le groupement greffé est un polyméthylsilane (C_8 , C_{18}) ou de phases polaires lorsque le groupement greffé est de nature amino-silane, cyano-silane, diol...

D'après la littérature⁽³⁵⁻³⁶⁾ il semblerait que les phases polaires soient les mieux adaptées à l'étude de nos échantillons.

b) Chromatographie par complexe de transfert de charge (TC)

Ce type de chromatographie est basé sur le caractère accepteur-donneur d'électrons, et varie selon la nature du greffage utilisé. Les chromatographies CC et TC sont complémentaires, la première assurant la séparation des hydrocarbures polycycliques (HPA) en fonction du nombre total de cycles et la seconde en fonction du nombre de cycles aromatiques.



Exemple de complémentarité des deux techniques

Les ligands les plus couramment utilisés sont des aromatiques nitrés tel l'acide picrique⁽³⁷⁾.

Dans un travail récent, utilisant comme ligands différents nitro anilo silanes (fig. 7) THOMSON et REYNOLD⁽³⁸⁾ ont montré l'influence sur la séparation d'une part de la structure du ligand (longueur de la chaîne aminosilylée, nombre de groupement NO₂) d'autre part du degré d'alcoylation et d'encombrement stérique des HPA étudiés.

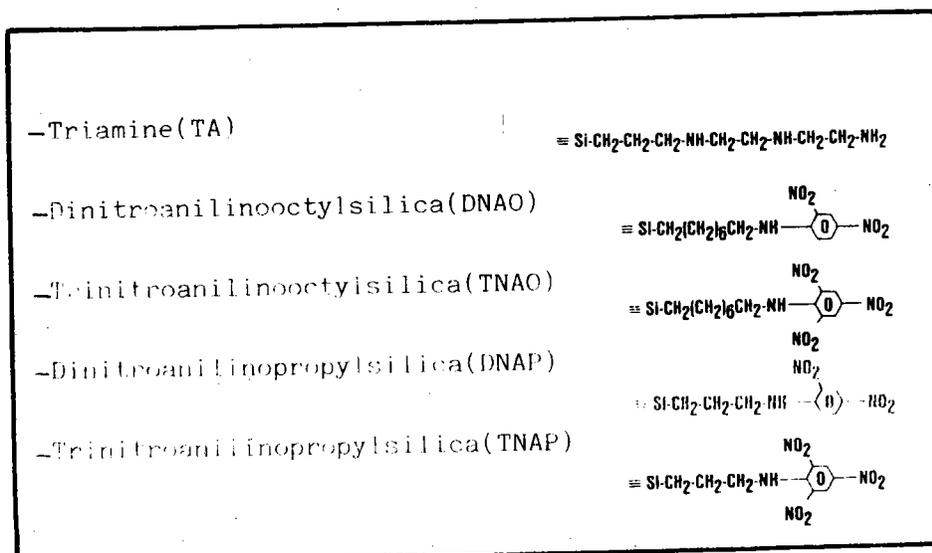


Figure 7

Phase anilinosilane pour la chromatographie TC⁽³⁸⁾

L'application de ces phases à deux échantillons d'hydroliquéfiat (fig. 8) montre l'avantage du ligande "TNAO" qui présente à la fois la plus longue chaîne aminoalcoylée et le plus grand nombre de groupements nitrés.

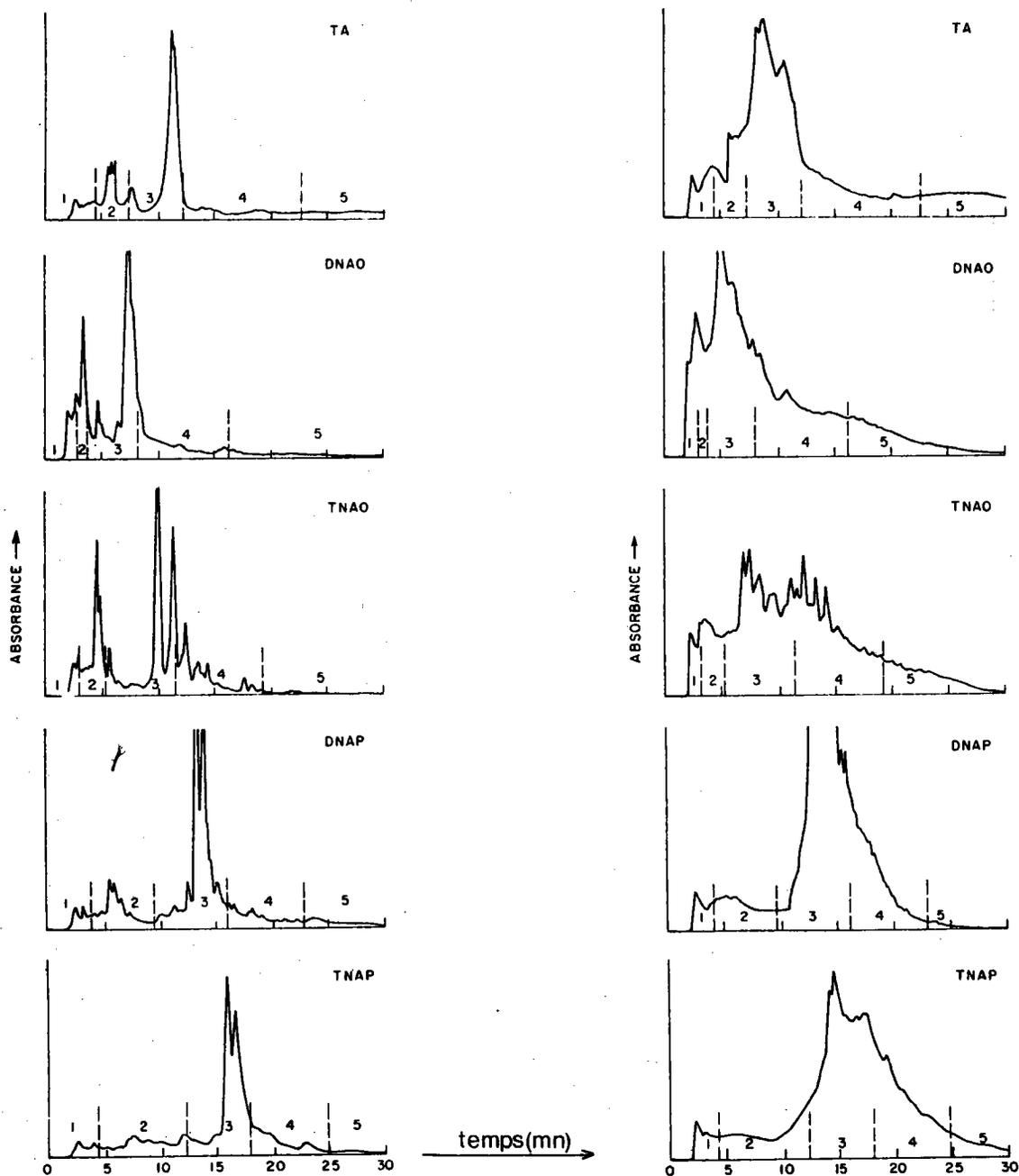


Figure 8

Comparaison des différents ligands utilisés en chromatographie TC

W. HOLSTEIN⁽³⁹⁾ a étudié un autre type de ligand accepteur d'électrons : le tétra chloro propyl phtalimide (TCI) Figure 19.

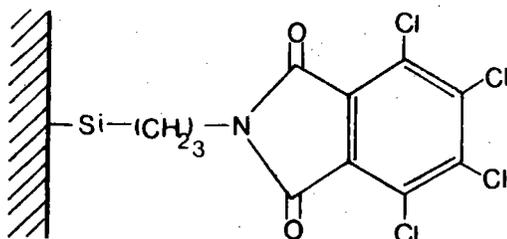


Figure 9
Tétrachloropropylphtalimide

Ce ligand a été appliqué au laboratoire^(12,13) sur des hydrogénats de charbon avec un gradient linéaire heptane - chlorure de méthylène et a montré une très bonne aptitude à la séparation des hydrocarbures aromatiques.

On peut toutefois se poser la question de savoir, compte tenu des résultats présentés⁽³⁸⁾, si une augmentation du nombre de groupements méthyléniques n'amélioreraient pas encore le pouvoir de résolution de cette phase.

c) Chromatographie par perméation de gel (CPG)

Nous insisterons sur ce type de chromatographie HPLC que nous avons particulièrement utilisé.

Les critères de séparation sont les mêmes que ceux énoncés dans le cas de la chromatographie d'exclusion préparative (cf. p. 27). Seule la porosité des phases stationnaires peut diminuer (jusqu'à 50 Å) afin d'améliorer la séparation des petites molécules (cas des asphaltènes du charbon 100 à 500 Å comparés à 10³ - 10⁶ Å dans le cas des asphaltènes du pétrole).

Les applications sont très nombreuses notamment en ce qui concerne la détermination des masses molaires. Cependant celle-ci est souvent difficile à obtenir en raison de divers effets :

* Effets de solvants

Certains solvants hétéroatomiques, comportant des doublets libres, tel le THF⁽⁴⁰⁾ peuvent donner lieu à des liaisons hydrogènes avec les composés phénoliques ou aminés.

La masse molaire trouvée⁽¹³⁾ ne correspond plus alors à la masse du composé mais à celle du complexe THF + produit. Les mêmes observations ont été faites par PHILLIP et col.⁽⁴⁰⁾ en corrélant cette fois la longueur maximale de la molécule au volume d'éluion.

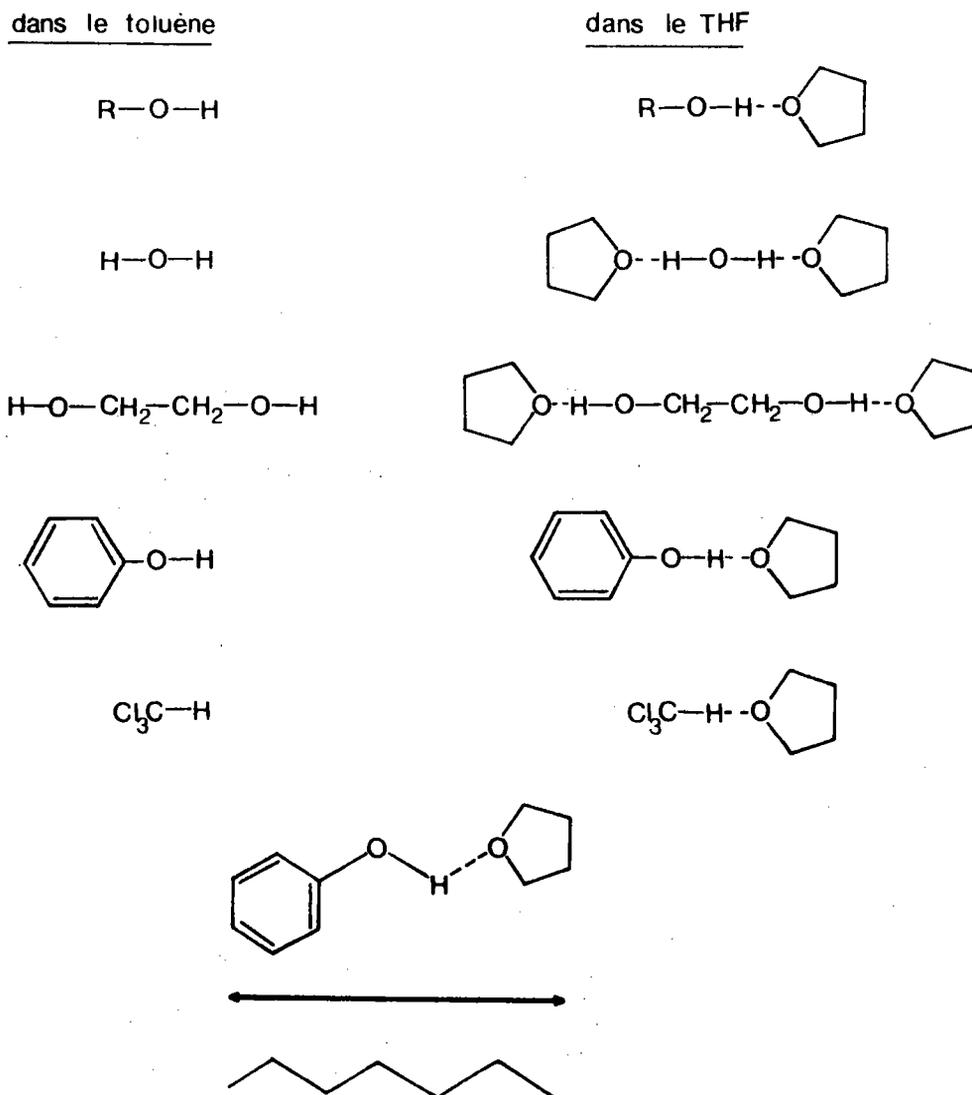


Figure 10
Effets de solvants

* L'effet péri

Dans le cas des HPA peu condensés l'ordre d'élution est inversé de celui usuellement rencontré en CPG (faibles masses avant les fortes masses).

De plus, les péricondensés sont élués après les catacondensés de même masse.

Cette élution inhabituelle a été rencontrée avec le THF⁽⁴¹⁾, le toluène⁽⁴²⁾, le benzène⁽⁴³⁾ et le chlorure de méthylène⁽⁴⁴⁾.

Toutefois il semblerait possible d'éliminer cet effet en changeant la nature de la phase stationnaire ou le type de solvant utilisé.

C'est ainsi que J.L. WONG et C.H. GLASTONE⁽⁴⁵⁾ préconisent l'utilisation de gels d'acétate de polyvinyle avec lesquels ils ont obtenu des résultats similaires à ceux mesurés par VPO (Fig. 11).

J.L. BERGMANN et col.⁽⁴²⁾ préfèrent pour leur part utiliser du trichloro-1,2,4 benzène (TCB) comme éluant. Ce solvant élimine l'effet péri mais nécessite l'utilisation d'une chromatographie à chaud (140°C) pour l'étude des brais. De plus, des pics négatifs ont été observés par LEWIS et PETRO⁽⁴⁶⁾ en utilisant ce solvant pour l'étude de goudrons pétroliers (Fig. 12).

Coal liquids	PVA-coal liquid fractions for calibration			V.p.o.
	<i>Mn</i>	<i>Mw</i>	MWD	<i>Mn</i>
ASO	285.5	528.2	1.85	289.4
ASB	330.7	747.4	2.26	333.8
VSO	375.2	1039.3	2.77	371.5

Coal liquids	CPG-Polystyrene equivalent			V.p.o.
	<i>Mn</i>	<i>Mw</i>	MWD	<i>Mn</i>
ASO	187.2	280.6	1.50	289.4
ASB	218.5	282.0	1.29	333.8
VSO	184.2	333.2	1.81	371.5

Figure 11

Comparaison des masses molaires obtenues par CPG sur colonne d'acétate de polyvinyle^a et de silice greffée^b (45).

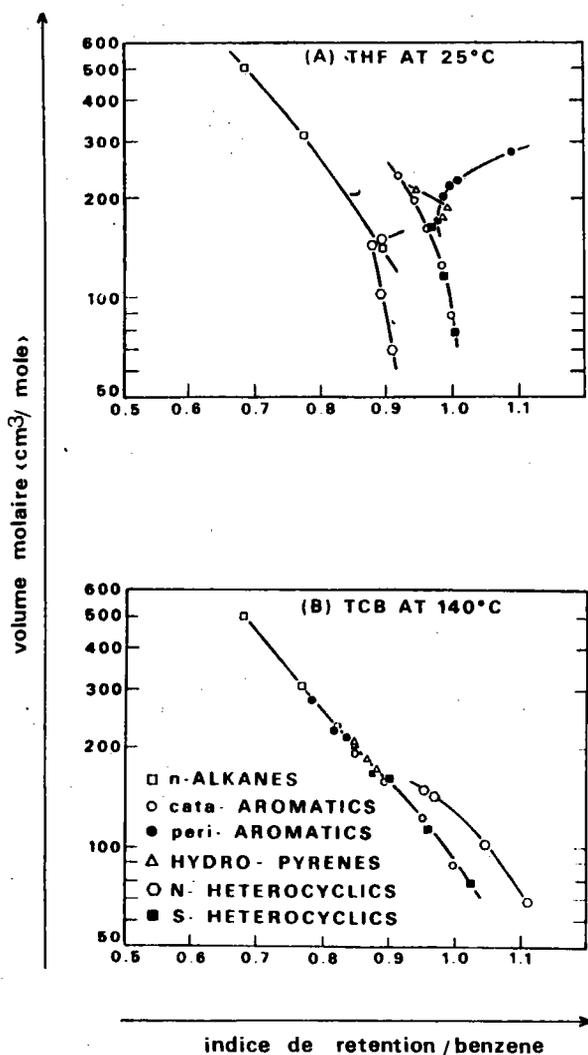


Figure 12

Effet du tétrachloro-1,2,4 benzène sur la calibration des chromatogrammes CPG ⁽⁴²⁾

D'autres éluants ont été étudiés telle la quinoléine ⁽⁴⁷⁾. Les auteurs, GREINKE et O'CONNOR ont déterminé une courbe de calibration pour des masses molaires comprises entre 450 et 2000 à l'aide de fractions asphalténiques d'origine pétrolière. Pour les masses inférieures à 450, ils ont eu recours à des hydrocarbures polyaromatiques (Fig. 13).

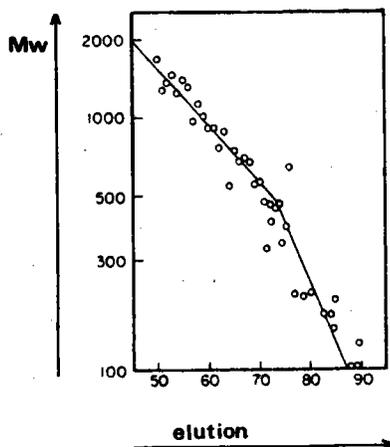


Figure 13
Calibration en CPG avec la quinoléine comme éluant⁽⁴⁷⁾

Selon les auteurs^(40,47), les volumes d'élution seraient étroitement liés à la longueur maximale de la molécule. Cependant, on peut constater une dispersion beaucoup plus importante dans le cas des hydrocarbures polyaromatiques que dans celui des fractions asphalténiques (Fig. 13). De plus il est à regretter qu'aucun composé polaire n'ait été étudié. Pour notre part, tous les essais de corrélation réalisés au laboratoire entre masses molaires et longueur de la molécule, effectués à partir de modèles, ont échoué⁽¹³⁾.

AUNE et GENARD⁽¹⁵⁾ ont obtenu quant à eux une bonne corrélation entre la masse molaire mesurée par CPG et VPO, en analysant non plus l'échantillon global mais les familles de structures séparées par CPG préparative.

* Effet de polarité

Les phases stationnaires les plus utilisées sont constituées de silice greffée (ex. : μ -styrigel) dont les sites actifs sont inhibés par silylation. Toutefois, il existe encore des groupements OH qui confèrent à la silice une certaine polarité. Avec des solvants, non générateurs de liaisons hydrogènes (ex. : CH_2Cl_2) les composés polaires peuvent subir une certaine rétention et sortir à un volume d'élution beaucoup plus important que celui attendu⁽⁴⁸⁾.

D'après ces travaux il semblerait que la détermination des masses molaires par CPG nécessite, quel que soit le solvant utilisé, un étalonnage préalable avec des fractions similaires aux produits étudiés.

La détermination des masses molaires n'est pas la seule application de la chromatographie par perméation de gel. On peut l'utiliser également pour séparer les échantillons en classes de constituants PHILIP et ANTHONY⁽⁴⁰⁾ ont proposé un choix judicieux d'alcane pour séparer les chromatogrammes en zones aromatiques, phénoliques et asphalténiques (Fig. 14). Toutefois aucune preuve rigoureuse des structures ainsi délimitées ne semble avoir été apportée par ces auteurs. Il est à noter que ce traitement repose encore une fois sur l'idée d'une corrélation entre longueur de molécules et volume d'élution.

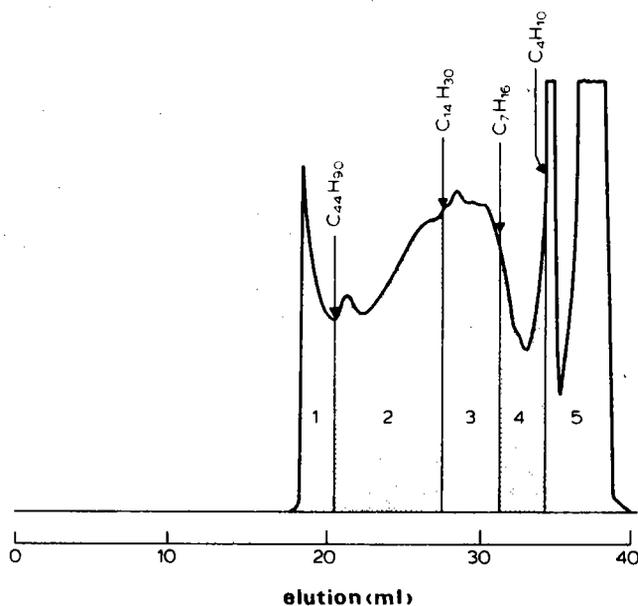


Figure 14

Découpage du chromatogramme CPG à l'aide d'alcane

J.P. AUNE et col.⁽¹⁵⁾ ont caractérisé ces fractions, après séparation sur colonne de μ styragel par fluorescence UV synchrone, en reliant le nombre de cycles aromatiques au volume d'élution.

Cependant, les aires ainsi délimitées ne permettent pas de calculer directement les pourcentages relatifs des divers constituants, leurs facteurs de réponse étant très différents. BRULE⁽⁴⁹⁾ a déterminé, dans le cas d'asphaltènes pétroliers, les coefficients correctifs à apporter en mesurant les réponses obtenues par réfractométrie différentielle de plusieurs fractions séparées par CPG préparative (Fig. 15).

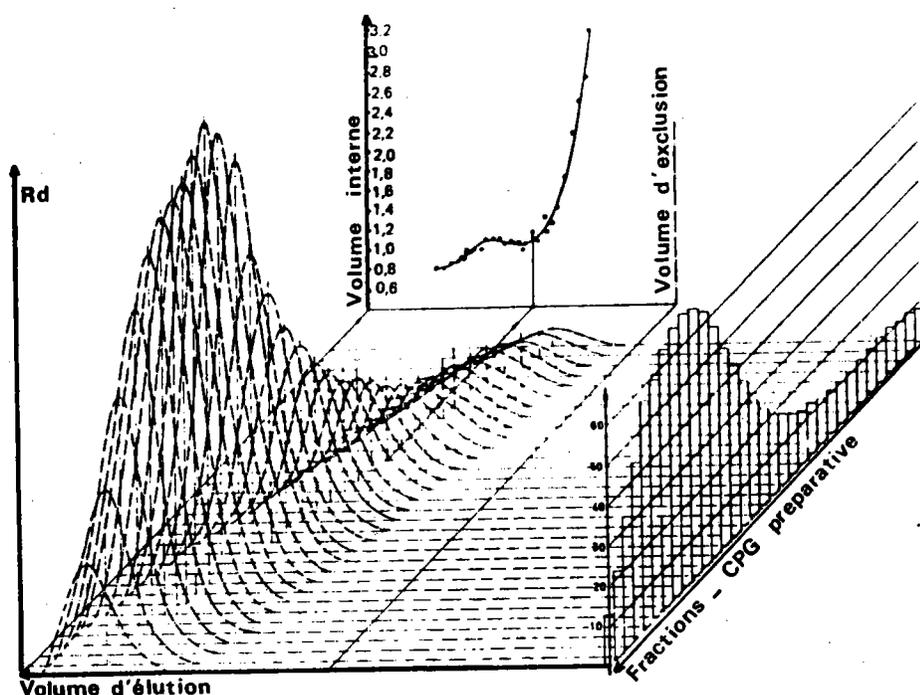


Figure 15

Détermination des coefficients de réponse⁽⁴³⁾

Il apparait que cette technique chromatographique, facile d'utilisation, mais délicate dans son interprétation, reste une méthode de choix pour la séparation et la caractérisation des produits lourds tels que les asphaltènes et bitûmes pétroliers.

Détection dans le domaine de la chromatographie HPLC

Quel que soit le type de la chromatographie il se pose le problème de la détection.

La séparation des composés est le plus souvent suivie par réfractométrie différentielle ou par spectroscopie UV. Ce dernier type de détection nécessite le choix d'une longueur d'onde lié à :

- des impératifs techniques (nécessité dans certains cas d'utiliser des filtres monochromatiques, pas toujours disponibles)
- l'absorption très variable des différents composés dans le domaine UV

L'apparition récente de détecteur UV a multi longueurs d'onde ⁽⁵⁰⁾ élimine ces difficultés et permet en une seule opération de caractériser les produits par leurs spectres d'absorption (entre 200 et 400 nm - Fig. 10).

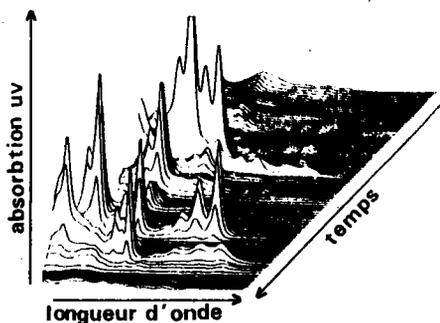


Figure 10

Détection UV à multi longueurs d'onde ⁽⁵⁰⁾

Dans le cas d'études plus spécifiques, on peut avoir recours à d'autres types de détection tels que :

- la spectroscopie infra-rouge ⁽⁵¹⁾ pour l'étude des fonctions N-H et O-H
- la fluorescence pour l'étude des hydrocarbures aromatiques ⁽⁵²⁾
- la fluorescence UV synchrone développée à l'Institut de Pétrochimie et Synthèse Organique de MARSEILLE par J.P. AUNE et col. ⁽¹⁵⁾ pour caractériser les composés aromatiques après séparation sur μ bondapack NH_2 et CPG.

- la spectroscopie de masse^(53,54) pour l'identification de toutes les structures. (Cette technique est encore au stade expérimental du fait des difficultés rencontrées pour éliminer les solvants⁽⁵⁵⁾).

3. METHODES SPECTROSCOPIQUES

Indépendamment de leur utilisation en couplage avec diverses techniques chromatographiques (cf. p. 39), les méthodes spectroscopiques ont été largement utilisées pour la caractérisation des produits lourds étudiés ici. Nous présentons Tableau 13 les principales d'entre elles avec leurs avantages et inconvénients respectifs.

Méthodes Spectroscopiques	Avantages - Domaine d'étude	Inconvénients
UV fluorescence UV synchrone ⁽¹⁵⁾	Identification des structures polyaromatiques ^(56,52)	Nécessite un fractionnement très fin
IR FT/IR	Suivi des chromatographies liquides par l'étude des fonctions NH et OH ^(57,58) Meilleure résolution que IR classique ⁽⁵⁹⁾	manque de résolution pour étudier les structures polyaromatiques
RMN ¹ H et ¹³ C	-Caractérisation globale de l'échantillon -Détermination de l'aromaticité par les techniques de paramétrisation en découpant les spectres par zones de déplacement chimique, caractéristiques des différents protons ou carbones ⁽⁶⁰⁾ -Possibilité de sélectionner les différents types de carbones par les techniques modernes de pulse : SPIN ECHO ⁽⁶¹⁻⁶³⁾ DEPT ⁽⁶⁴⁾	applicable uniquement aux produits solubles dans les solvants classiques de RMN -Quantification difficile à cause : * du temps de relaxation longitudinale (T ₁) qui varie d'un type de carbone à un autre * de l'effet overhauser (NOE) qui se caractérise par l'exaltation inégale des signaux. * Lenteur des analyses en ¹³ C compte tenu du nombre d'accumulations nécessaires.
RMN du solide	adaptée pour les produits peu solubles dans les solvants usuels ⁽⁶⁵⁾	quantitativité délicate.

Méthodes Spectroscopiques	Avantages - Domaine d'étude	Inconvénients
Spectrométrie de Masse	<p>Caractérisation des composés aromatiques, azotés, soufrés et oxygénés.</p> <p>Il existe plusieurs types d'ionisation :</p> <ul style="list-style-type: none"> - Ionisation par impact électronique- bas voltage (9 à 13ev). Méthode la plus utilisée car évite fragmentations (66,67) - Ionisation de champs (FIMS) jusqu'à 1000 V. applicable aux mélanges complexes par arrachement d'un électron (68) - Ionisation par désorption de champs Ionisation des grosses molécules (69) - Ionisation chimique pour l'étude plus spécifique des composés ayant des groupements fonctionnels (70) 	<ul style="list-style-type: none"> - Applicable qu'aux produits volatils. - Grand nombre de produits dans les goudrons (1000 selon FRANK et COLLINS (71), ce qui nécessite un couplage chromatographique et diminue par conséquent le domaine d'étude de la spectrométrie de masse du fait de ses propres limites.

TABLEAU 13

Méthodes spectroscopiques utilisées pour l'étude des produits lourds

BIBLIOGRAPHIE

- (1) T.F. YEN
"Chemistry and Structure of Coal derived Asphaltenes and Preasphaltenes"
Interim report - University of Southern Californie, 1980.
- (2) H. SCHULTZ, M.J. MIMA
Report DOE, Pittsburg Energy Technology Center - Pennsylvania, 1980.
- (3) B.C. BOCKRATH, F.K. SCHWEIGHARDT
Fuel, 1978, 57, 4 .
Anal. Chem., 1979, 51, 1164.
- (4) R.J. BERTOLACINI, L.G. GUTBERLET, D.K. KIM, K.K. ROBINSON
Report EPRI AF-574, Novembre 1979 .
- (5) B.R. UTZ, H.R. APPELL, B.D. BLAUSTEIN
Fuel, 1984, 63, 1671.
- (6) H. CHARCOSSET
Protocole d'extraction par filtration, IRC, LYON, 1984.
- (7) K.C. TEWARI, F.K. SCHEIGHARDT
Analytical Method \neq 264, Air Products, Novembre 1983.
- (8) W.R. JACKSON, F.P. LARKINS, P. THEVOLIS, I. WATHINS
Fuel, 1983, 63, 606.
- (9) M. FARCASIU, T.O. MITCHELL, D.D. WHITEHURST
Chem. Tech., 1977, 681.
- (10) D.D. WHITEHURST, T.O. MITCHELL, M. FARCASIU
"Coal liquefaction, the Chemistry and Technology of thermal Processes"
(Academic Press LONDON), 1980, 31.
- (11) M. FARCASIU
Fuel, 1977, 5, 9.
- (12) M.C. FOUCHERES
Thèse Docteur-Ingénieur, Université de METZ, 1984.
- (13) P. CLEON
Thèse Docteur-Ingénieur, Université de METZ, 1984.
- (14) D.D. WHITEHURST, S.E. BUTRILL, F.J. DERBYSHIRE, M. FARCASIU,
G.A. ODOERDER, L.R. RUDNICK
Fuel, 1982, 61, 994.
- (15) J.J. DELPUECH, D. NICOLE, D. CAGNIANT, P. CLEON, M.C. FOUCHERES,
D. DUMAY, J.P. AUNE, A. GENARD
Fuel Pro. Techn., 1985, (à paraître).

- (16) P.A. S. SMITH, J.C. ROMINE, S.S.P. CHOU, A.P. SCHROEDER
Chemistry of Asphaltenes - Advances Chemistry Series 195, 1981, 155.
- (17) W.W. YAU, J.J. KIRKLAND, D.D. BLY
A. Wiley - Interscience Publication, John Wiley & Sons, NEW-YORK, 1979.
- (18) Z. GRUBISIC, P. REMPP H. BENOIT
J. Polym. Science, 1967, B5, 753.
- (19) J.P. BUSNEL, J.B. ORVOEN, C.M. BRUNEAU
Analisis, 1978, 6, 255.
- (20) M.M. KHAN
Fuel 1982, 61, 553.
- (21) W.M. COLEMAN, D.C. WOOTON, H.C. DORN, L.T. TAYLOR
Anal. Chem., 1977, 49, 533.
- (22) M. SCHON, H. SCHULTZ, D.O. DAL VONG, N. VAN HUNG
Erdöl und Kohle, 1984, 5, 222.
- (23) K. TESARIK, S. GHYCZY
J. of Chrom. Science 1982, 20, 502.
- (24) P. BURCHILL, A.A. HEROD
J. of Chromatography, 1982, 245, 272.
- (25) R.C. KONG, M.L. LEE
J. of Chrom. Science, 1982, 20, 520.
- (26) W. SCHNEIDER, J.C. FROHNE
J. of Chromatography, 1982, 245, 71.
- (27) P. BURCHILL, A.A. HEROD
Fuel, 1983, 62, 11.
- (28) W. NUTMAGUL, D. CRONN, H. HILL
Anal. Chem., 1983, 55, 2160
- (29) P. BURCHILL, A.A. HEROD
Fuel, 1983, 62, 20.
- (30) D.H. VALLES HERNANDEZ
Diplôme d'étude supérieure universitaire, METZ, Avril 1985.
- (31) S.J.W. GRIGSON, W. KEMP, P.R. LADGATE
Fuel 1983, 62, 695
- (32) M.L. LEE, D.L. VASSILAROS, C.M. WHITE, M. NOVOTNY
Anal. Chem., 1979, 51, 768.

- (33) M.A. POIRIER, B.S. DAS
Fuel 1984, 63, 361.
- (34) P. CLEON, M.C. FOUCHERES, D. CAGNIANT
Chromatographia, 1983, 18, 190.
- (35) W.A. DARK, D.L. BRADFORD
J. of Chrom. Science, 1977, 115, 450.
- (36) J. CHIMIELOWIEC, A. GEORGE
Anal. Chem., 1980, 52, 1154.
- (37) T.J. WOZNIAK, R.A. HITES
Anal. Chem., 1983, 55, 1791.
- (38) J.S. THOMSON, J.W. REYNOLDS
Anal. Chem., 1984, 56, 2435.
- (39) W. HOLSTEIN
Chromatographia, 1981, 14, 468.
- (40) C.V. PHILIP, R.G. ANTHONY
Fuel, 1982, 61, 357.
- (41) T. EDSTROM, B.A. PETRO
J. Polym. Science, 1968, 21, 171.
- (42) I.G. BERGMANN, L.J. DUFFY, R.B. STEVENSON
Anal. Chem., 1971, 43, 131.
- (43) P. POPLE, J. FAHRICH, M. STYSKAL
J. Chrom. Science, 1976, 14, 537.
- (44) H.H. OELERT, J.H. WEBER
Erdöl und Kohle, 1970, 23, 484.
- (45) J.L. WONG, C.M. GLASTONE
Fuel, 1983, 62, 870.
- (46) I.C. LEWIS, S.A. PETRO
J. Polym. Science, 1976, 141, 1975.
- (47) R.A. GREINKE, L.H. O'CONNOR
Anal. Chem., 1980, 52, 1877.
- (48) T.E. GOGSWELL, J.F. Mc KAY, D.R. LATHAM
Anal. Chem., 1971, 43, 645.
- (49) B. BRULE
J. of Liq. Chrom., 1979, 2 (2), 165.

- (50) D.J. ROSSI, D.J. DESILETS, H.L. PARDUE
Anal. Chem. Acta ., 1984, 161, 191.
- (51) R.S. BROWN, D.W. HAUSLER, L.T. TAYLOR
Anal. Chem., 1980, 52, 1511.
- (52) W.E. MAY, S.A. WISE
Anal. Chem., 1984, 56, 225.
- (53) D. SEVERIN
Chromatographia, Symposium Hannover, 18-9-1984.
- (54) W.A. DARK, D.L. BRADFORD
J. of Chrom. Science, 1977, 115, 4540.
- (55) P.J. ARPINO, G. GUIOCHON
Anal. Chem., 1979, 51, 683.
- (56) M. DONG, D.C. LOKE, E. FERRAND
Anal. Chem., 1976, 48, 368.
- (57) K. NIEMAN, V.A. RICHTER
Fuel 1979, 58, 162.
- (58) F.R. BROWN, S. FRIEDMANN, L.E. MAKOWSKY, F.K. SCHEIGHARDT
Applied Spectroscopy, 1977, 31 (3), 241.
- (59) K.S. SESHADRI, D.C. CRONAUER
Fuel, 1983, 62, 1436.
- (60) T. YOKONO, K. MIYAZAWA, Y. SANADA
Fuel 1978, 57, 555.
- (61) R. BENNET, H. GUNTHER
Angewandte Chemie, 1983, 22, 350.
- (62) D.W. BROWN, T.T. NAKASHIMA
J. of Magn. Resonance, 1981, 45, 302.
- (63) P.J. COLLIN, M.A. WILSON
Fuel 1983, 62, 1243.
- (64) P.F. BARRON, M.R. BENDALL, L.G. ARMSTRONG, A.R. ATKINS
Fuel 1984, 63, 1276.
- (65) M.A. WILSON, A.M. VASSALO
Anal. Chem. 1984, 56, 433.
- (66) J. BJORN
Handbook of Polycyclic Aromatic hydrocarbons, Ed. Alf Bjorseth,
301.
- (67) D. SEVERIN
Erdöl und Kohle 1976, 29, 13.

- (68) M.M. BODUSZYNSKI, R.J. HUREBISE, T.W. ALLEN, H.F. SILVER
Anal. Chem., 1983, 55, 232.
- (69) S.E. SCHEPPELE, P.L. GRIZZLE, C.I. GREENWOOD, T.D. MARRIOT,
N.B. PEREIRA
Anal. Chem., 1976, 48, 2105.
- (70) M.L. LEE, P.A. HITES
J. of Amer. Chem. Soc., 1977, 99, 2008.
- (71) H.G. FRANK, G. COLLIN
Steinkohlenteer, Springer Verlag, BERLIN, HEIDELBERG, NEW-YORK, 1968.

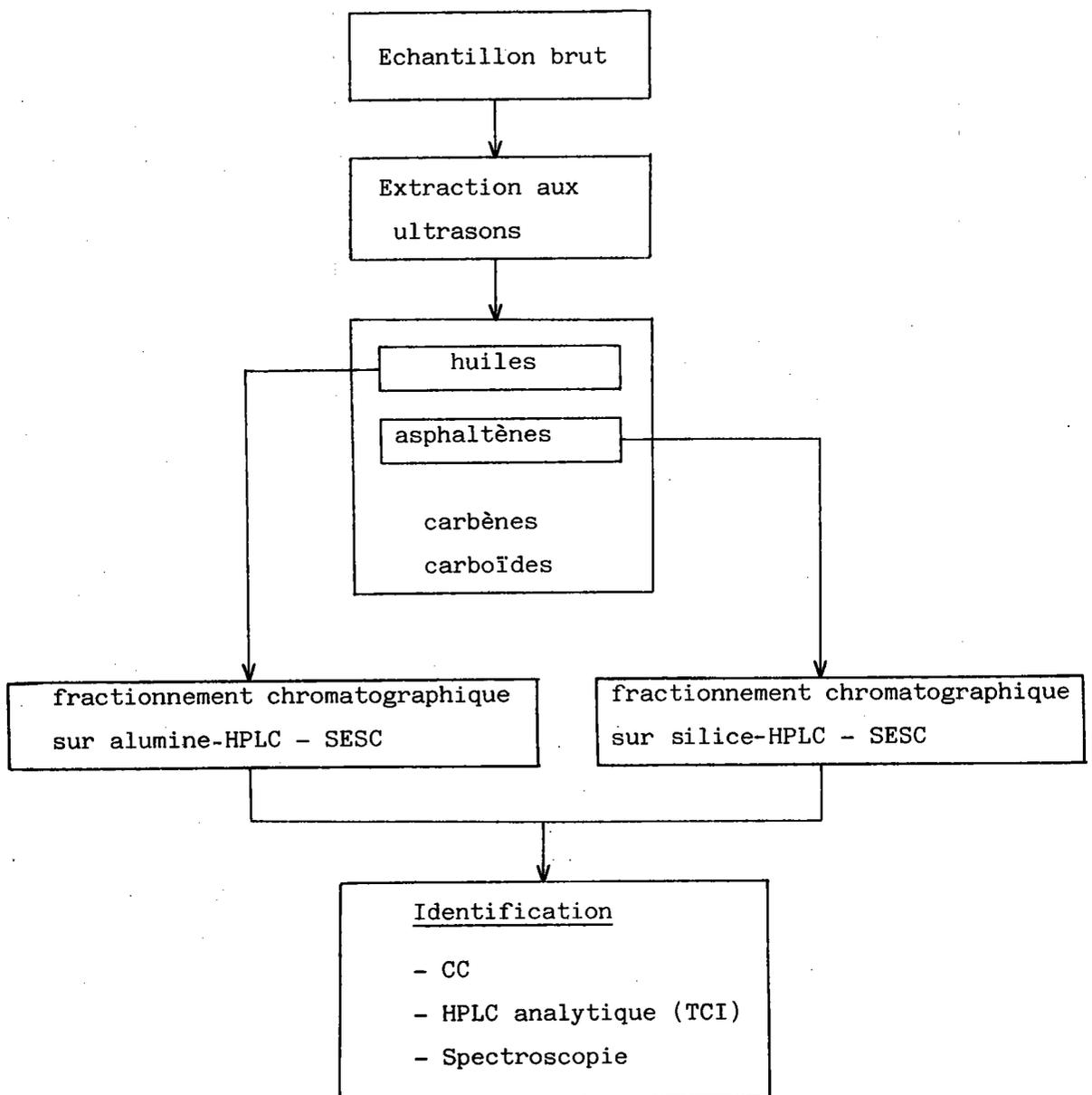
CHAPITRE II

ANALYSE DES PRODUITS LOURDS ISSUS DES
TRAITEMENTS DU CHARBON ET DU PETROLE

Bibliographie p. 101, 102

L'un de nos objectifs est la mise au point de protocoles d'analyse pour l'étude de produits lourds issus des traitements du charbon et du pétrole.

Selon les informations recherchées, la durée de ces protocoles peut varier de quelques heures à plusieurs mois. Nous présentons dans l'organigramme ci-dessous le protocole retenu qui servira en même temps de plan à ce chapitre.



1. CHOIX DES ECHANTILLONS ETUDIES

Les échantillons étudiés portent sur une gamme de produits assez large, choisis parmi les résidus industriels et semi-industriels. Ils nous ont été fournis par le Centre de Pyrolyse et le Service Analytique de CDF Chimie à Mariéneau.

Les échantillons retenus ont été :

- Un goudron et un brai de carbonisation haute température en provenance d'HGD (KS du Brai 90°C), dénommés respectivement goudron HGD et brai HT
- Un brai de carbonisation basse température fabriqué au four tournant à Mariéneau avec du charbon de Freyming, dénommé brai BT
- Deux goudrons de vapocraquage originaires de Carling
 - . goudron HLN - huiles légères de Naphta
 - . goudron HLG - huiles légères de gas oil

2. EXTRACTION AUX SOLVANTS SELECTIFS - EXTRACTION PAR ULTRA-SONS

Pour fractionner nos échantillons, en huiles, asphaltènes, carbènes et carboïdes, nous avons appliqué la méthode d'extraction par ultra-sons préconisée par BOCKRATH et SCHWEIGHARDT⁽¹⁾.

L'adaptation de cette technique, à l'analyse de nos échantillons nous a conduit à choisir le goudron de vapocraquage HLN comme référence totalement soluble dans le toluène, pour limiter les manipulations. Pour les échantillons contenant des fractions plus lourdes, nous avons choisi la gammes de solvants suivante : hexane, toluène, THF.

2.1. Comparaison des diverses méthodes d'extraction

Afin de tester la méthode d'extraction par ultra-sons, nous l'avons comparée aux méthodes classiques de séparation : Kumagawa et SIGRI.

Les pourcentages relatifs des fractions heptane soluble et insoluble sont portés dans le tableau 14.

Méthodes	%HS	%HI-TS	TOTAL	Poids engagé (g)	Temps
SIGRI	73,6	24,6	98,2	10	30 mn
KUMAGAWA	74,9	24,2	99,2	10	18 h
U-S	72,3	26,6	98,9	1 à 2	15 mn

TABLEAU 14

Comparaison des diverses méthodes
d'extraction

Bien que les pourcentages obtenus soient tout à fait comparables, on constate que la fraction heptane soluble est légèrement plus faible dans le cas de l'extraction sonore. Cette différence, non significative pour cet échantillon (2%), peut atteindre 10 à 20 %⁽²⁾ en raison :

- de la température d'ébullition des solvants
- de la durée des extractions
- de la reproductibilité des diverses méthodes

Compte tenu de ces difficultés, nous avons étudié différents paramètres pour définir un protocole d'extraction reproductible et rapide.

2.2. Récupération des parties insolubles

2.2.1. Récupération par centrifugation

Après traitement aux ultra-sons, SCHULTZ et MIMA ⁽³⁾ préconisent la séparation des parties insolubles par centrifugation et lavages successifs.

Ce protocole nous est apparu particulièrement intéressant puisqu'il conditionne l'échantillon au fond du tube à centrifuger, ce qui permet la poursuite immédiate de l'extraction, sans manipulations supplémentaires.

Les essais réalisés dans notre laboratoire sur HLN sont reportés dans le tableau 15.

Nombre de lavages	HS	HI	TOTAL
1	67,9	30,3	98,2
3 entrecoupés de 5 mn de sonication	74,1	25,4	99,5

TABLEAU 15

Récupération par centrifugation

On constate que les résultats obtenus sont similaires à ceux trouvés par filtration (Tableau 14) à condition de laver les parties insolubles trois fois de suite. Chaque lavage est suivi d'une centrifugation à 5000 t/mn durant 20 mn.

2.2.2. Récupération par filtration

Les pourcentages relatifs d'heptane insoluble récupérés sur papier filtre millipore de 8 μ m et 0,45 μ m ou sur verre fritté n° 4 sont similaires à ceux trouvés précédemment.

Seul le temps de filtration change considérablement d'un filtre à l'autre : quelques minutes pour le verre fritté ou le papier millipore de 8 μm à quelques heures éventuellement pour le papier millipore de 0,4 μm .

D'après ces essais, il ressort que la filtration sur papier millipore de 8 μm est la plus adéquate pour la séparation des différentes fractions.

2.3. Reproductibilité de l'extraction sonore

Les essais ont été réalisés sur HLN en filtrant la partie insoluble sur papier millipore de 8 μm . La partie heptane soluble a été récupérée en chassant le solvant au rotavapor avec un très léger vide et à une température comprise en 40 et 50°C.

Heptane soluble	Heptane insoluble	Total ,
66,4	25,5	91,9
53,7	25	78,7
72,3	26,6	98,9
54,5	26	80,5
58,4	26,8	85,2
69,6	25,5	95,1
72,4	23,9	96,3
73,9	24,6	98,5
Variable	Moyenne : 25,5 Δ max 1,6	Variable

TABLEAU 16

Reproductibilité de l'extraction sonore sur HLN

Si on regarde le pourcentage d'heptane insoluble, on constate que la méthode d'extraction sonore a une bonne reproductibilité puisque la valeur moyenne est de 25,5 % avec un écart maximal de 1,6 %. Pour sa part, SCHWEIGHARDT annonce une reproductibilité de 2⁽¹⁾ à 0,3 %⁽⁴⁾ selon les échantillons analysés.

Cependant, le pourcentage relatif d'heptane soluble varie fortement d'une manipulation à l'autre. Du fait que l'échantillon étudié ne présente que deux fractions (heptane soluble et insoluble), la perte observée ne peut être due qu'à l'entraînement partiel du produit durant l'évaporation de l'heptane.

Par conséquent, il s'avère nécessaire d'utiliser un autre solvant ayant un point d'ébullition inférieur.

Des résultats similaires ont été observés en étudiant le goudron de vapocraquage HLG.

heptane soluble	heptane insoluble	total
65,6	20,9	86,5
54,9	19,4	74,3
57,2	20,8	78
71	22,3	93,3
63,9	19,8	83,7
68,3	20	88,3
Variable	Moyenne : 20,5 Δ max 1,8	Variable

TABLEAU 17

Reproductibilité de l'extraction sonore sur le goudron HLG

2.4. Choix des solvants

Les goudrons de vapocraquage HLN et HLG ont été extraits successivement avec le pentane puis l'hexane pour minimiser les pertes lors de l'évaporation de ces divers solvants.

Produits	Pentane soluble	Pentane insoluble	Total	Hexane Soluble	Hexane Insoluble	Total
HLN	65	34,8	99,8	74,6	24,6	92,2
	63,1	35,4	98,5	75,6	23,3	98,9
	64	35,1	99,1	75,1	23,9	99
HLG	*			77,9	21,6	99,5
				75,2	22,6	97,8
	-	-	-	74,8	23	97,8
				77,6	20,6	98,2
				76,4	21,9	98,3

TABLEAU 18

Choix des solvants

*agglomération de l'échantillon sur les parois du bécher.

On constate que le passage à l'hexane ou au pentane diminue considérablement les pertes par entrainement. D'ailleurs SCHWEIGHARDT⁽¹⁾ préconise l'utilisation de pentane pour extraire les huiles qui contiennent habituellement beaucoup de composés volatils.

Cependant, l'utilisation du pentane présente deux inconvénients majeurs :

- pourcentage d'extraction relativement faible.
(35,1 % de pentane insoluble contre 23,9 d'hexane insoluble)
- récupération difficile des parties insolubles
(les plus petites particules restent collées aux parois du bécher car le pentane s'évapore au fur et à mesure du transvasement sur le filtre).

De plus, le pentane peut présenter d'autres inconvénients lors de l'extraction de produit très visqueux. En effet, son pouvoir solvatant semble insuffisant pour pénétrer ce type d'échantillon et lui en extraire toute sa fraction huile.

D'après ces essais, il semble que l'hexane soit le solvant le plus approprié pour séparer nos échantillons. Ce solvant possède un bon pouvoir d'extraction équivalent à celui de l'heptane (pour HLN : 25,5 % d'heptane insoluble contre 23,9 % d'hexane insoluble) et évite l'entraînement partiel de l'échantillon durant son évaporation.

2.5. Concentration de l'échantillon

Dans les méthodes d'extractions classiques (SIGRI et KUMAGAWA), la concentration de l'échantillon dans un solvant donné peut parfois influencer considérablement les résultats.

Pour voir l'influence de ce paramètre, nous avons soumis le goudron de vapocraquage HLN aux ultra-sons dans un volume variable d'hexane (Tableau 19).

Volume d'hexane /g d'échantillon	% HS	% HI	TOTAL
30	75,6	23,9	99,5
40	74,2	24,7	98,9
60	75,6	23,5	99,1
80	75,3	23,2	98,5
100	74,4	24,2	98,6

TABLEAU 19

Effet de la concentration de l'échantillon
au cours de l'extraction par sonication

Le volume d'hexane peut varier du simple au triple sans qu'il y ait de différences notables sur les pourcentages obtenus. Seul le lavage de la fraction insoluble avec une quantité adéquate de solvant semble important.

Bien que SCHWEIGHARDT et TEWARI⁽⁴⁾ préconisent 100 ml de pentane/g de produit, nous avons préféré choisir un volume de 40 ml de solvant pour la suite de nos essais, afin de limiter les projections de ce solvant sur les parois du bécher lors du passage aux ultrasons.

2.6. Extractions successives

Dans la méthode d'extraction proposée par SCHWEIGHARDT et TERWARI⁽⁴⁾, on peut remarquer que les auteurs attachent une grande importance aux traitements par ultrasons et aux lavages successifs des diverses fractions. Il est en effet probable qu'une faible partie de composés solubles reste sur le filtre malgré un lavage intensif.

Pour estimer cette erreur, nous avons répété l'extraction sur le même échantillon jusqu'à ce que le solvant devienne incolore.

nombre d'extractions	%HI
1	24,6
2	23,1
3	22,8

TABLEAU 10

Extractions successives

En comparant la valeur obtenue (22,8) à celle trouvée précédemment (23,9) on constate qu'une faible quantité d'hexane soluble reste effectivement sur le filtre. Cependant, cette quantité ne dépasse pas l'erreur relative qui affecte normalement la méthode d'extraction par ultrasons (maximum 2%). Il paraît donc raisonnable de simplifier cette extraction en ne traitant qu'une seule fois les échantillons à analyser, d'autant plus que des manipulations répétées peuvent conduire à des pertes de produits non imputables à une augmentation de solubilité.

2.7. Granulométrie des échantillons solides

Jusqu'ici, seuls des échantillons liquides ont été étudiés. Cependant, dans le cas des brais de vapocraquage ou de pyrolyse, se pose le problème de la granulométrie à laquelle doivent être broyés les échantillons. Selon cette granulométrie, il est probable que l'extraction se fasse avec plus ou moins de facilité.

Pur étudier ce paramètre, nous avons broyé selon certaines tranches granulométrique du brai de goudron HGD et extrait les divers échantillons selon le protocole habituel.

Le broyage et le tamisage ont été réalisés au Laboratoire Central de Mariéneau dirigé par M. LEYENDECKER.

Les résultats ont été reportés sur la figure 16.

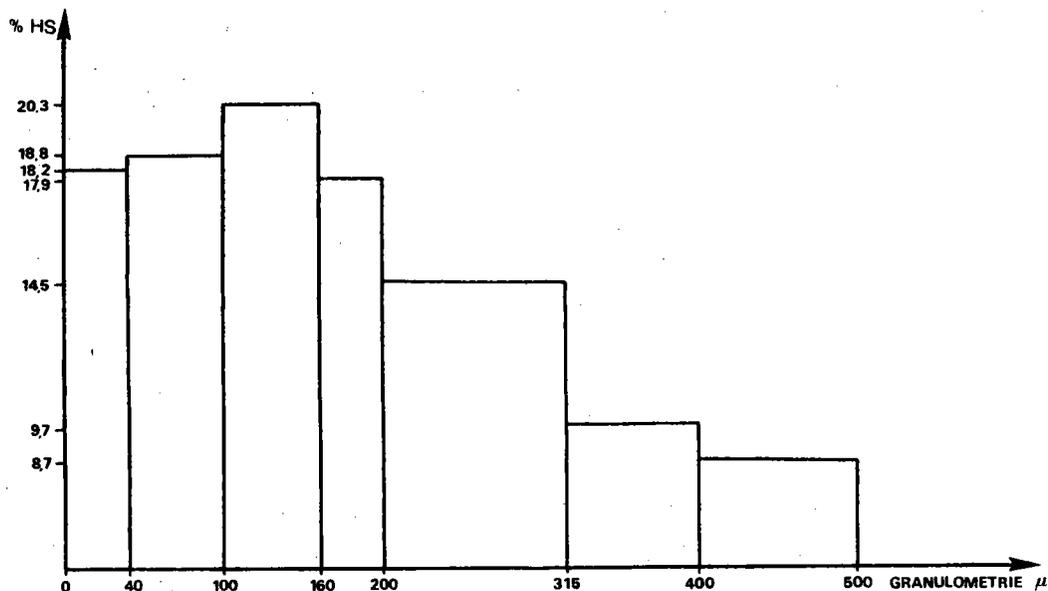


Figure 16

Effets de granulométrie sur l'extraction aux solvants sélectifs

On constate que pour une granulation inférieure à 200 μ m, le pourcentage d'hexane soluble est en moyenne de 18,8 % avec une variation ne dépassant guère 1,5 %. Au delà de cette granulométrie, l'extraction est considérablement amoindrie (8,7 % pour la tranche granulométrique 500 - 400 μ m).

Il ressort de ces essais que les échantillons solides doivent être broyés à une granulométrie inférieure à 200 μ m pour obtenir une extraction satisfaisante et reproductible.

2.8. Protocole

L'étude des différents paramètres que nous venons d'évoquer nous a permis d'élaborer un protocole d'extraction, applicable aux échantillons liquides et solides, et dont le résumé est porté en annexe 1.

Cependant, certaines modifications doivent être apportées à ce protocole pour l'étude et la caractérisation d'échantillons très visqueux tels les goudrons de carbonisation basse température à haute teneur en phénols⁽⁵⁾.

Ces goudrons ont une structure chimique telle que l'hexane ne peut pas pénétrer l'échantillon pour en extraire la fraction huile et provoque la formation d'agglomérats. Certains auteurs préconisent l'utilisation de quelques millilitres de THF⁽⁶⁾ pour disperser l'échantillon ou bien la solidification⁽⁴⁾ et le broyage de ce dernier à l'azote liquide.

Les expériences menées au laboratoire ont montré que la meilleure solution était encore l'utilisation d'un solvant plus polaire que l'hexane, à savoir le cyclohexane. Cependant, avec un tel solvant, la notion d'huile n'a plus la même signification puisque le pourcentage extrait est supérieur à la valeur normalement attendue.

2.9. Applications

Une fois défini, nous avons appliqué ce protocole d'extraction aux cinq échantillons retenus.

Produits	% HS	% TS	% THES	% THEI	Total
HLN	75,1	23,9	0	0	99
HLG	76,4	21,9	0	0	98,3
Goudron HGD	64,8	21,6	5	7	98,4
Brai HT	18,7	46	11,7	22,9	99,3
Brai BT	15,2	27,5	10,8	38,5	92*

TABLEAU 21

Bilans pondéraux de l'extraction par ultra-sons

* 7% d'eau par entraînement azéotropique avec le toluène

Cette méthode d'extraction rapide (2 à 3 h) et reproductible (2 %) permet de suivre les procédés de valorisation en donnant les pourcentages des fractions étudiées. Ainsi le brai BT a une forte teneur en THF insoluble, correspondant à une dégradation thermique plus faible que celle rencontrée lors de la pyrolyse haute température.

Cependant, aucune différence significative ne peut être trouvée entre les goudrons de vapocraquage HLN et HLG. Pour différencier ces produits, il faut poursuivre la séparation et identifier les structures chimiques composant ces échantillons.

3. FRACTIONNEMENTS CHROMATOGRAPHIQUES

Nous avons adapté au mode HPLC, le protocole mis au point au laboratoire⁽²⁾ sur colonne de silice et d'alumine.

En mode classique, ce fractionnement peut s'échelonner sur plusieurs semaines⁽²⁾ alors qu'il est ramené à deux heures en utilisant la chromatographie liquide haute pression.

Nous avons limité le nombre de fractions en effectuant la séparation par solvant sauf dans le cas du premier éluant où nous avons pu suivre cette chromatographie par réfractométrie différentielle (solvant identique dans la cuve de référence et de mesure).

3.1. Mise au point de la chromatographie en mode HPLC d'adsorption préparative sur alumine

La séparation des fractions huiles a été réalisée selon le mode opératoire décrit en annexe 2. Compte tenu des données de la bibliographie⁽⁷⁾ et en particulier des travaux effectués dans notre laboratoire⁽²⁾, nous avons choisi l'alumine comme adsorbant pour séparer ces fractions en composés saturés, aromatiques, phénoliques et hétérocycliques.

Le gradient utilisé ainsi que les composés attendus sont portés dans le tableau 22. Il est à noter que les familles structurales répertoriées dans la colonne "composés attendus" sont proposées sur la base des travaux cités⁽⁸⁾ (cf Tableau 11).

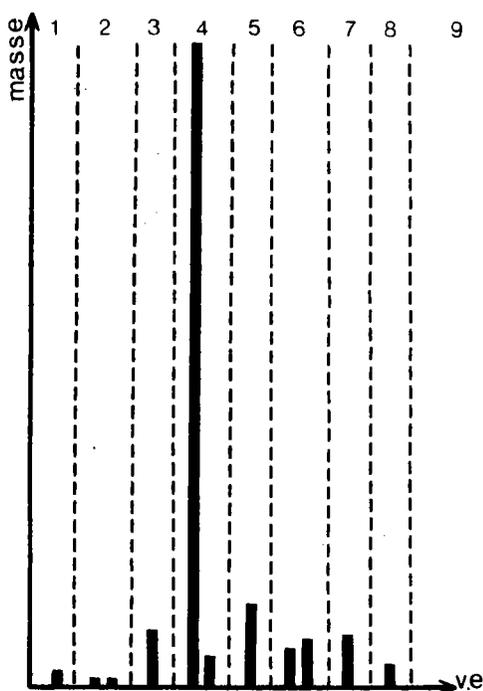
N°	Solvants	Composés attendus
1	Pentane	Saturés
2	Pentane 96%/Toluène 4%	Mono aromatiques
3	Pentane 85%/Toluène 15%	Polyaromatiques
4	CHCl ₃	Aromatiques polaires, composés azotés non basiques
5	CHCl ₃ 90%/Et ₂ O 10%	Phénols simples
6	Et ₂ O 97%/EtOH abs 3%	Hétérocycles basiques azotés
7	CH ₃ OH	Hétérocycles polyfonctionnels
8	CHCl ₃ 97%/EtOH abs 3%	Polyphénols
9	THF	↗ O et ↘ N basique

TABLEAU 22 : Gradient pour la chromatographie d'adsorption préparative sur alumine (mode HPLC) (cf. 8).

Les chromatogrammes (Figures 17 à 21) et les bilans pondéraux (Tableaux 23 à 27) résument l'ensemble de nos résultats en indiquant pour chaque fraction sa teneur en azote.

La figure 22 rassemble les différents chromatogrammes pour mieux les comparer.

HLN



Chromatogramme 17

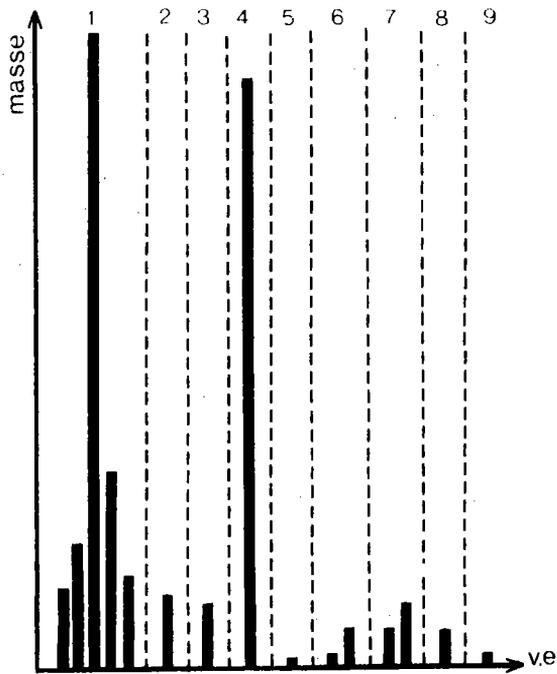
Solvants	N° *	% des Fractions	% en N ₂
Pentane	1 ¹	1,5	0
Pentane 96% Toluène 4%	2 ¹	0,8	0
	2 ²	0,9	0
		$\Sigma=1,7$	
Pentane 85% Toluène 15%	3 ¹	5	0
CHCl ₃	4 ¹	64	0
	4 ²	2,8	0
		$\Sigma=66,8$	
CHCl ₃ 90% -Et ₂ O 10%	5 ¹	8,1	0
Et ₂ O 97% -EtOH abs 3%	6 ¹	3,6	0
	6 ²	3,9	0
		$\Sigma=7,9$	
CH ₃ OH	7	4,1	0
CHCl ₃ 97% -EtOH abs 3%	8	2	1,36
THF	9	0,3	0
		$\Sigma=37 \%$	

TABLEAU 23

Bilan pondéral après séparation chromatographique sur alumine de la fraction huile HLN

*L'exposant correspond au nombre de fractions recueillies pour chaque type d'éluant.

HLG



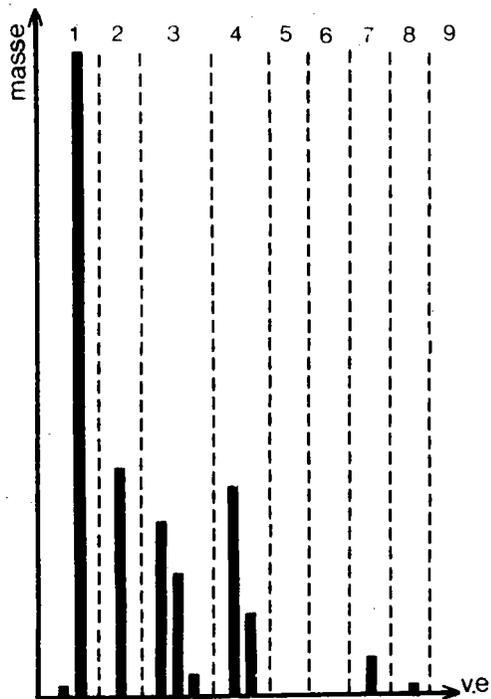
Chromatogramme 18

Solvants	N°	% des Fractions	% de N ₂
Pentane	1 ¹	2,4	0
	1 ²	3,4	0
	1 ³	18,9	0
	1 ⁴	5,4	0
	1 ⁵	2,5	0
			$\Sigma = 32,6$
Pentane 96% Toluène 4%	2	2	0
Pentane 85% Toluène 15%	3	1,8	0
CHCl ₃	4	16,6	0
CHCl ₃ 90% - Et ₂ O 10 %	5	0,4	0
Et ₂ O 97% - EtOH abs 3%	6 ¹	0,2	0
	6 ²	0,9	0
CH ₃ OH	7 ¹	0,9	
	7 ²	1,8	0,6
CHCl ₃ 97% - EtOH abs 3%	8	1	0
THF	9	0,2	0,8
		$\Sigma = 58,4$ %	

TABLEAU 24

Bilan pondéral après séparation chromatographique sur alumine de la fraction huile HLG.

Goudron HGD



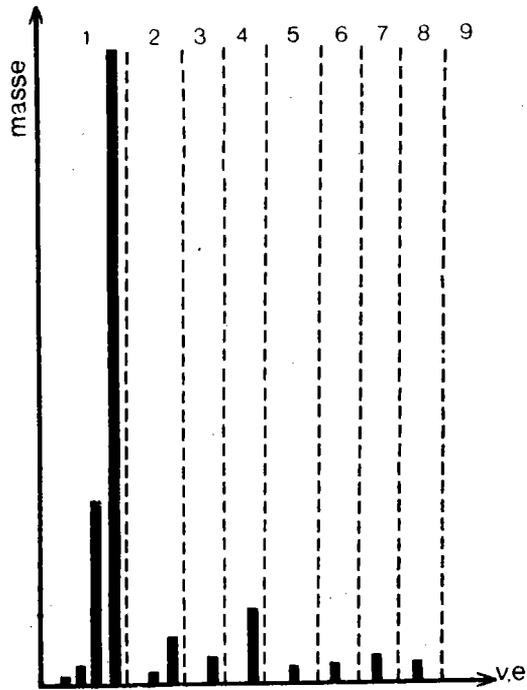
Chromatogramme 19

Solvants	N°	% des Fractions	% de N ₂
Pentane	1 ¹	0,7	0
	1 ²	41,7	0
		$\Sigma = 42,4$	
Pentane 96% -Toluène 4%	2	13,7	0
Pentane 85% -Toluène 15%	3 ¹	10,7	0
	3 ²	7,2	0
	3 ³	1,2	0
		$\Sigma = 19,1$	
CHCl ₃	4 ¹	12,5	1,1
	4 ²	5	0,5
		$\Sigma = 17,5$	
CHCl ₃ 90% -Et ₂ O 10%	5	0,2	0,35
Et ₂ O 97% - EtOH abs 3%	6	0,1	0,22
CH ₃ OH	7	2	1,9
CHCl ₃ 97% -EtOH abs 3%	8	0,7	0,4
THF	9	0,5	0,3
$\Sigma = 96,2 \%$			

TABLEAU 25

Bilan pondéral après séparation chromatographique sur alumine
de la fraction huile du goudron HGD

Brai HT



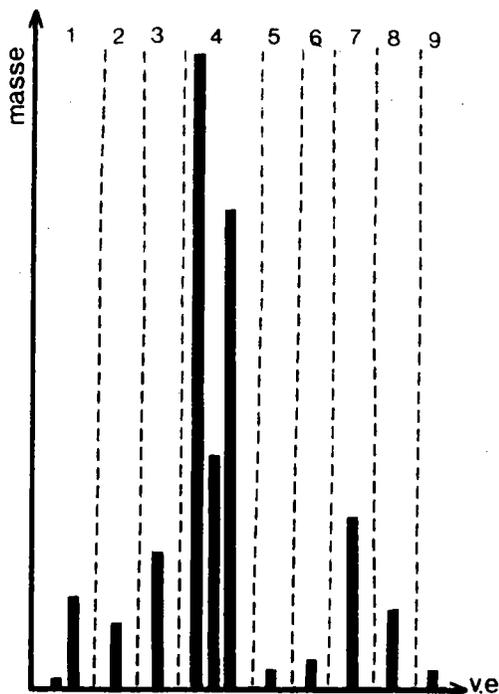
Chromatogramme 20

Solvants	N°	% des Fractions	% de N ₂
Pentane	1 ¹	0,5	0
	1 ²	1,4	0
	1 ³	17	0
	1 ⁴	60,8	0
			$\Sigma = 79,7$
Pentane 96% - Toluène 4%	2 ¹	1,2	0,8
	2 ²	3,8	1
		$\Sigma = 5$	
Pentane 95% - Toluène 15%	3	2,2	1,3
CHCl ₃	4	6,2	2,9
CHCl ₃ 90% - Et ₂ O 10%	5	1,5	3,9
Et ₂ O 97% - EtOH abs 3%	6	1,7	0
CH ₃ OH	7	2,2	0,8
CHCl ₃ 97% - EtOH abs 3%	8	1,7	1,3
THF	9	0,3	0,6
$\Sigma = 100,5 \%$			

TABLEAU 26

Bilan pondéral après séparation chromatographique sur alumine
de la fraction huile du Brai HT

Brai BT

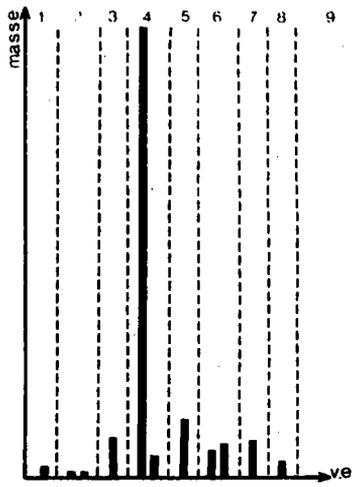


Chromatogramme 21

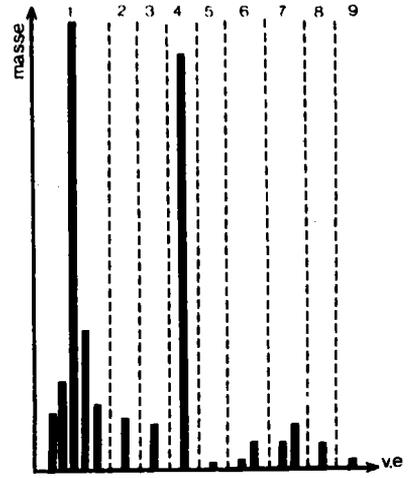
Solvants	N°	% des Fractions	% de N ₂
Pentane	1 ¹	0,3	0
	1 ²	4,3	0
Pentane 96% - Toluène 4%	2	3,3	0
Pentane 85% - Toluène 15%	3	6,7	0
CHCl ₃	4 ¹	33,8	0,2
	4 ²	11,7	1,7
	4 ³	23,9	0,14
CHCl ₃ 90% - Et ₂ O 10%	5	1	0
Et ₂ O 97% - EtOH abs 3%	6	1,3	0
CH ₃ OH	7	8,7	0,8
CHCl ₃ 97% - EtOH abs 3%	8	4,2	0,7
THF	9	0,7	0,4
Σ = 99,9 %			

TABLEAU 27

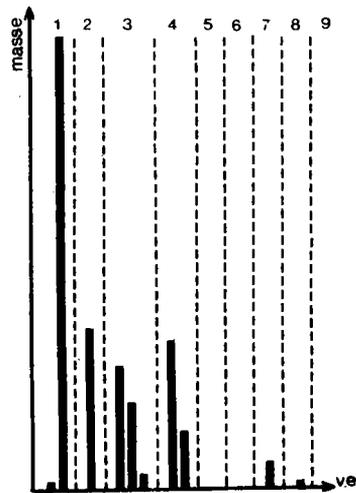
Bilan pondéral après séparation chromatographique sur alumine de la fraction huile du Brai BT



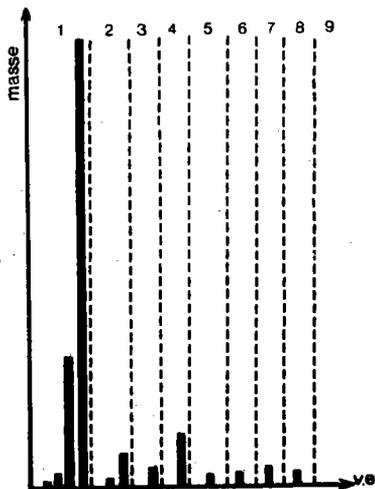
HLN



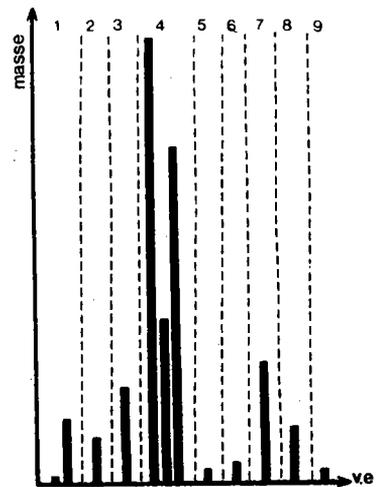
HLG



Goudron HGD



BRAI HT



BRAI BT

Figure 22

Comparaison des échantillons étudiés après séparation sur colonne d'alumine

DISCUSSION DES RESULTATS

Il ressort de cette étude que les produits pétroliers ne sont pas séparés selon les familles indiquées dans le tableau 22. En effet, l'absence d'azote dans les fractions éluées au chloroforme et au mélange éther-éthanol n'indique pas l'élution de composés aromatiques polaires azotés non basiques ou d'hétérocycles basiques azotés.

Si dans les deux cas on constate une forte teneur en composés élués au chloroforme (66,8 % pour HLN et 16,6 % pour HLG), la quantité totale de produit récupéré dans le cas de HLG est faible puisqu'elle n'atteint que 58,4 %. Cette séparation répétée plusieurs fois a toujours conduit à des pertes comprises entre 38 et 42 %, non imputables à des phénomènes de rétention puisque la colonne est toujours restée propre après l'élution des divers solvants et qu'elle n'a jamais relargué de produits après un "back flush".

Suite à la caractérisation de ces fractions et de l'échantillon brut, il s'est avéré que ces pertes provenaient d'une sublimation importante du naphtalène présent dans ce goudron (44 % de naphtalène). Compte tenu de ce pourcentage, des chromatogrammes 17 et 18, ainsi que des teneurs en azote, il apparait que cette séparation n'est pas uniquement fonction du type de colonne et de la nature des solvants utilisés, mais également de l'échantillon qui peut jouer un rôle de co-solvant.

Dans le cas du goudron HGD et des brais haute et basse température la teneur en azote des diverses fractions est en accord avec l'élution prévue. De ce fait, les chromatogrammes 19 et 20 laissent présager une forte teneur en hydrocarbures saturés pour le goudron HGD et le brai haute température. Cependant, ce résultat est en désaccord total avec les analyses habituellement effectuées sur ce type de produits.

Il s'avère donc une fois de plus que cette séparation chromatographique nécessite une caractérisation systématique de chaque fraction et qu'en aucune manière l'attribution des structures (cf. 14p.42) ne peut être faite par simple comparaison avec les données de la bibliographie⁽⁷⁾. Si dans le cas des produits pétroliers, il est aisé d'expliquer cette variation d'élution par la nature des composés, il faut indiquer que pour les résidus charbonniers il existe également une grande différence entre ces fractions lourdes (goudrons et brais de pyrolyse) et les hydroliquéfiats (SRC) sur lesquels ont été mis au point cette chromatographie⁽⁸⁾.

Toutefois, il est possible de comparer deux produits de même origine en analysant les bilans pondéraux obtenus. Ainsi à priori le brai haute température contient essentiellement des hydrocarbures aromatiques élués au pentane alors que le brai basse température est constitué essentiellement de structures hétéroatomiques éluées au chloroforme.

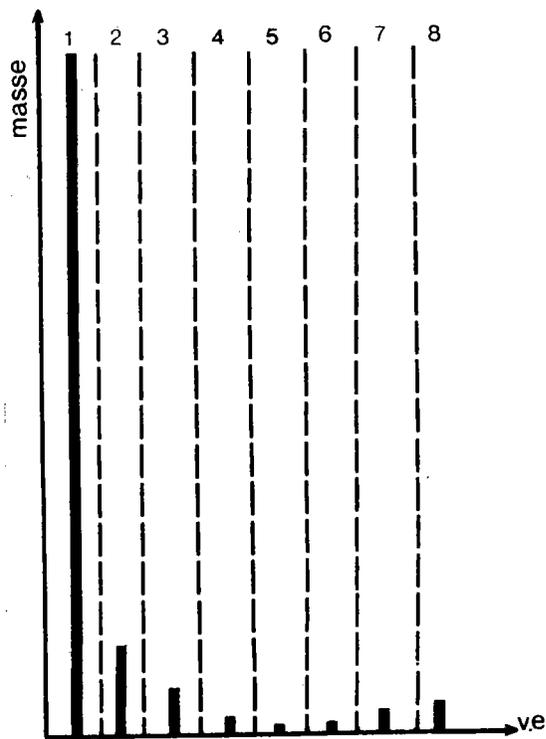
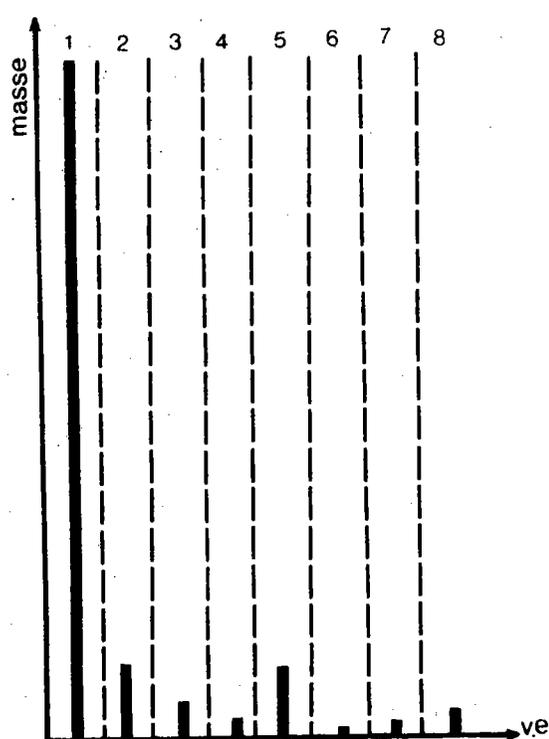
3.2. Chromatographie HPLC d'adsorption préparative sur silice

Cette technique a été appliquée aux asphaltènes dans les conditions décrites en annexe 2. Seuls les asphaltènes des goudrons HLN et HGD ont été étudiés ayant constaté à leur propos la faible sélectivité de la silice vis-à-vis de ces composés.

Les éluants utilisés ainsi que les pourcentages obtenus sont portés dans le tableau 28. Les résultats sont illustrés par les chromatogrammes 23a et 23b.

Goudrons HLN

Goudrons HGD



Chromatogramme 23a

Chromatogramme 23b

Solvants	n°	HLN	Goudron HGD
Hexane 50%/toluène 50 %	1	73,6	75
Toluène	2	8,2	10,2
Toluène 85%/Ether 15%	3	3,7	5,1
Toluène 50%/Ether 50%	4	2,3	1,9
Ether	5	7,2	0,9
Ether 50%/THF 50%	6	0,9	1,2
THF	7	1,6	2,5
Méthanol	8	2,4	3,2
		$\Sigma = 99,9\%$	$\Sigma = 100\%$

TABEAU 28

Bilans pondéraux des séparations chromatographiques sur silice des fractions "asphaltènes" des goudrons HLN et HGD

Il apparait que la chromatographie sur silice appliquée aux fractions asphalténiques ne conduit pas à une séparation aussi performante que celle obtenue sur alumine dans le cas des huiles. Toutefois, la silice à l'avantage d'éviter les phénomènes de rétention couramment rencontrés lors de l'étude de tels composés.

Dans les deux cas, on notera qu'environ 75 % de l'échantillon est élué avec le premier solvant : hexane-toluène 50-50. Cependant, si pour le goudron HGD, une grande partie de cette fraction reste soluble dans l'hexane, après évaporation du mélange hexane-toluène, il n'en n'est pas de même pour le goudron HLN. Cette différence de solubilité traduit sans doute une différence de nature chimique. Ainsi la structure micellaire proposée pour les asphaltènes pétroliers^(9 , 10) permet d'expliquer leur "solubilité" dans le mélange hexane-toluène lors de l'élution chromatographique suivie d'une insolubilisation dans l'hexane par suite d'une agglutination des micelles dès l'évaporation de l'éluant. Par contre dans le cas des asphaltènes d'un goudron charbonnier l'adsorption sur silice a permis de séparer les structures polyaromatiques discrètes de la matrice asphalténique, structures qui demeurent solubles dans l'hexane après évaporation de cet éluant.

4. METHODES D'IDENTIFICATION

Compte tenu de la complexité des échantillons étudiés comportant un nombre considérable de structures présentes en quantités variables mais parfois très faibles, il n'est pas dans notre propos d'identifier tous les composés présents dans ces mélanges. Seules l'identification et la quantification des composés majoritaires sont envisagées pour caractériser un échantillon donné.

A cette fin, nous disposons de diverses techniques spectroscopiques et chromatographiques permettant l'approche des structures par :

- leur degré d'aromaticité (RMN ^1H et ^{13}C)
- leur squelette aromatique (UV)
- leur fonctionnalisation (IR)
- leurs pourcentages en C, H, O, N, S, Cl (analyse centésimale)
- leur masse moléculaire (GPC - VPO)
- leur temps de rétention CPG en analyse chromatographique sur diverses colonnes (TCI-CC)

Cependant, selon la finesse des fractions étudiées (Extraction aux solvants sélectifs ou chromatographie préparative) ces techniques donnent des informations plus ou moins précises destinées à :

- suivre les méthodes de séparation et à caractériser l'échantillon dans son ensemble
- identifier les structures dans les cas les plus favorables après séparation chromatographique sur colonnes analytiques

4.1. Analyse centésimale

Ces analyses ont été réalisées au Laboratoire Central d'Analyse de Mariénau dirigé par Monsieur LEYENDECKER ainsi qu'au Service de Microanalyse de notre laboratoire (annexe 3).

Les résultats sont portés dans le tableau 29 (moyennes de trois analyses par échantillon).

Echantillon	C	H	N	O	S	Cl	Cendre à 1200°C	Total	H/C
HLN	92,79	6,88	0,03	2,76	0,22	0,03	0	102,71	0,88
HLG	93,18	7,14	0,07	1,21	0,18	0,03	0	101,81	0,92
Goudron HGD	89,53	5,47	0,70	3,30	0,53	<0,01	0	99,54	0,73
Brai HT	92,39	4,41	0,73	2,37	0,85	<0,01	0	100,76	0,57
Brai BT séché sous P ₂ O ₅	81,99	5,00	0,84	7,29	0,90	0,06	3,56	99,64	0,73

TABLEAU 29.

Analyses centésimales des échantillons de départ

On remarque un bilan supérieur à 100 % dans le cas des goudrons pétroliers et du brai HT. Cet excédent peut être attribué en partie aux difficultés du dosage direct de l'oxygène.

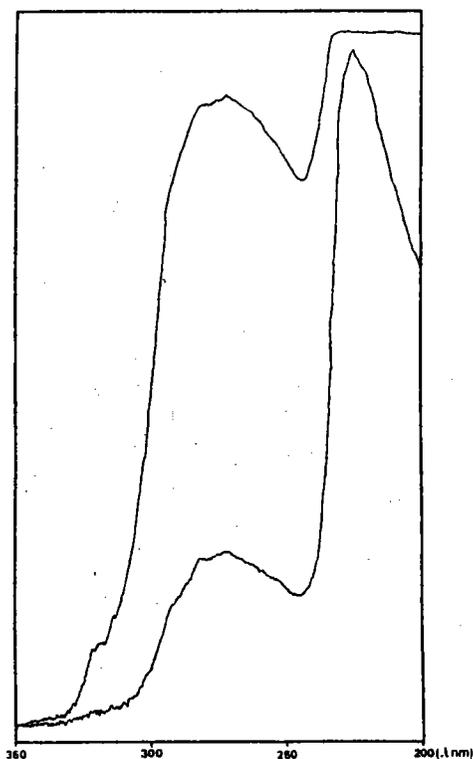
De plus, des écarts de 0,2 % sur l'hydrogène et de 2 % sur le carbone ont été relevés lors de l'analyse des goudrons HLN, HLG et HGD. Il est probable que cette variation importante est due à une volatilsation partielle de ces échantillons avant combustion.

Ces imprécisions limitent considérablement l'utilisation des techniques classiques de paramétrisation développées en RMN ¹H et ¹³C.

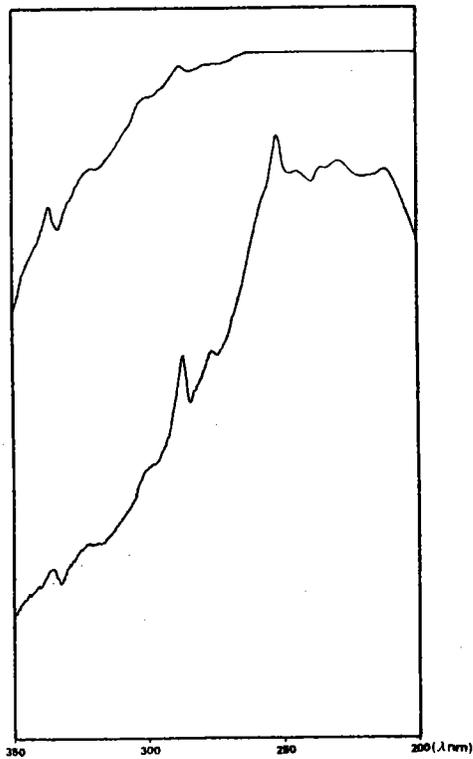
4.2. Spectroscopie ultra-violette (UV) (Annexe 4)

La spectroscopie U.V. comme la fluorescence est particulièrement adaptée à l'étude des structures aromatiques. Cependant, elle ne peut pas être appliquée à la caractérisation des fractions séparées par chromatographie préparative compte tenu de leurs complexités. Elle sert essentiellement au suivi de cette séparation dans la mesure où cette dernière est suffisamment fine.

A titre d'exemple, nous avons porté figure 24 les spectres UV des fractions éluées au mélange pentane-toluène 4 % et au chloroforme du goudron HLN (spectres qualitatifs).



Fraction éluée au mélange
pentane-toluène 15%



Fraction éluée au chloroforme

Figure 24

Spectres UV obtenus à partir du goudron HLN

4.3. Spectroscopie Infrarouge (Annexe 5)

La spectrométrie IR permet de mettre en évidence les fréquences caractéristiques de :

- groupements paraffiniques (CH_2 , CH_3)
- liaisons aromatiques ($\text{C}=\text{C}$, $\text{C}-\text{H}$ aromatiques)
- structures carbazoliques (νNH : 3470 cm^{-1})
- structures phénoliques (νOH libre : 3600 cm^{-1})

Nous présentons figure 25 une illustration par IR de quelques fractions SESC du goudron HGD.

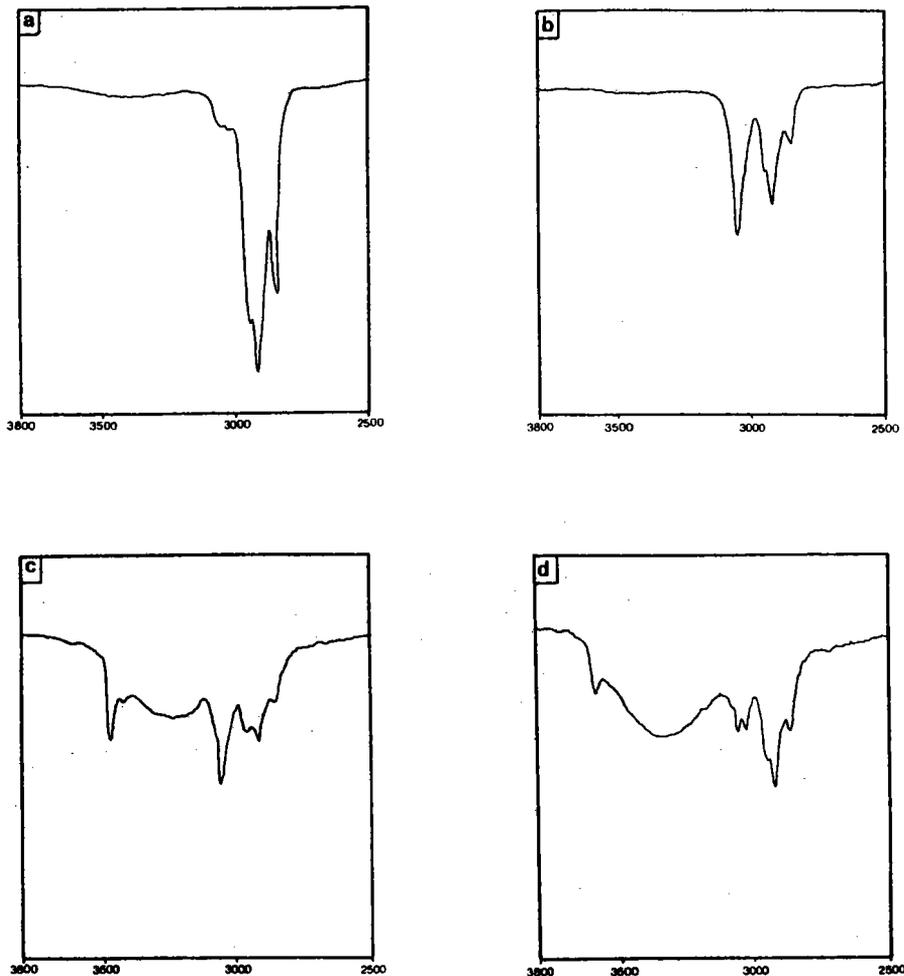


Figure 25

Spectre IR des fractions éluées au pentane,^a pentane-toluène 15 %, ^b chloroforme^c puis méthanol^d du goudron HGD.

La spectroscopie IR nous a permis de suivre, sans aucune difficulté, la séparation chromatographique en caractérisant chacune des fractions obtenues.

Les fractions éluées au pentane (a) et au mélange pentane-toluène (b), contiennent respectivement des structures paraffiniques et aromatiques, alors que les fractions éluées au chloroforme et au méthanol sont constituées de composés azotés (c) et phénoliques (d).

4.4. Analyse par résonance magnétique nucléaire RMN ^1H et ^{13}C

4.4.1. Spectroscopie de RMN du proton (Annexe 6)

La RMN du proton permet l'étude de la distribution des différents types d'hydrogène présents dans les goudrons. Compte tenu de la complexité des produits, seule une détermination statistique peut être envisagée afin de formuler la molécule image de l'échantillon étudié. Cette modélisation⁽¹¹⁾ nécessite le découpage du spectre RMN en 6 parties qui correspondent aux déplacements chimiques de divers types de protons. La séparation que nous avons adoptée est portée dans le tableau 30.

Domaine (ppm)	Attributions
9,30-6,30	Protons aromatiques
6,30-4,50	Protons oléfiniques
4,50-1,85	Protons saturés sur un carbone en α d'un cycle aromatique
1,85-1,50	Protons méthylènes naphténiques
1,50-1,00	Protons paraffiniques (sur un carbone en β d'un cycle aromatique)
1,00-0,50	Carbone en γ ou plus d'un cycle aromatique

TABLEAU 30

Déplacements chimiques des divers types de protons

Toutefois, cette paramétrisation conduit à l'obtention de structures modèles dont la signification est de plus en plus controversée (12) en raison de ce découpage arbitraire et de l'incertitude des analyses centésimales nécessaires pour le calcul des paramètres structuraux.

Il en résulte que cette spectroscopie est essentiellement utilisée pour la détermination du facteur d'aromaticité $f = \frac{H \text{ aromatique}}{H \text{ total}}$.

Nous avons reporté Figure 26 les spectres de RMN ^1H des fractions du goudron HLN éluées au pentane, chloroforme puis au méthanol, en indiquant pour chacun des cas le facteur d'aromaticité.

4.4.2. Spectroscopie RMN du carbone 13 (Annexe 6)

La RMN du carbone 13 permet une approche de la structure carbonée grâce à l'utilisation des techniques récentes de pulse à transformée de Fourier. Ces techniques ont été étudiées dans notre laboratoire (13) par adaptation des données de la bibliographie (14).

Dans le cas de nos échantillons, nous avons retenu :

- la RMN ^{13}C pulsée à transformée de Fourier
- les techniques de "SEFT" (Spin Echo Fourier Transform)
- les techniques de "DEPT" (Distortion less Enhanced by Polarisation Transfert)

a) RMN ^{13}C pulsée à transformée de Fourier

Il n'est pas dans notre intention de redonner toute la théorie de cette spectroscopie. Cependant, pour mieux comprendre les techniques de SEFT et de DEPT rappelons qu'elle consiste à appliquer au vecteur magnétisation M , parallèle à l'axe z (Figure 27a.b), un pulse de 90° à l'aide d'une radio fréquence calée selon l'axe des x . Ce vecteur se sépare en plusieurs composants (Figure 27.c) créant une différence de potentiel par rotation dans le plan X, Y . Il en résulte une fréquence ν_i ou "free induction decay (FID)" qui donne le signal de RMN par transformée de Fourier.

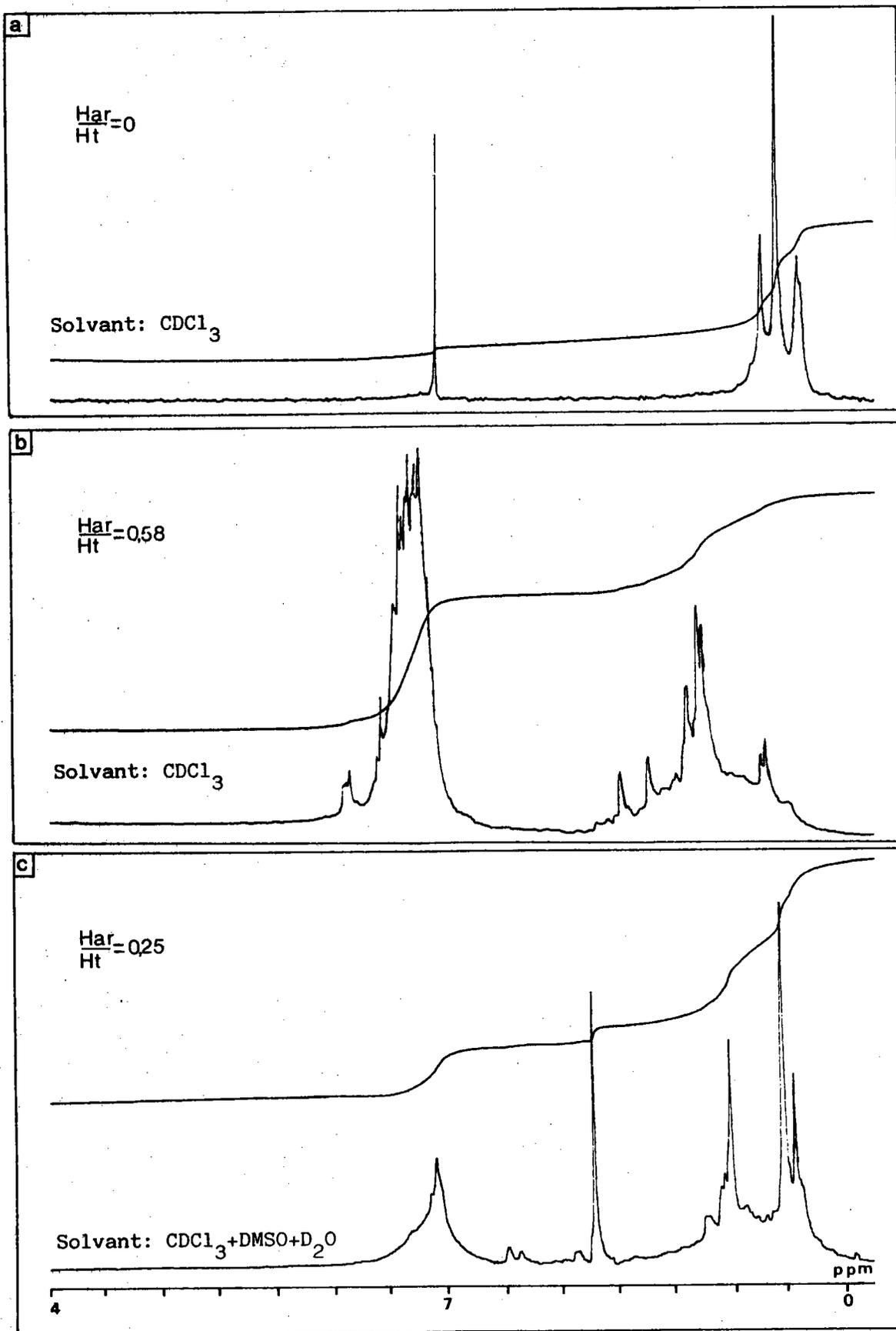


Figure 26
Spectres RMN ¹H des fractions éluées au pentan^a, chloroform^b puis méthanol^c du goudron HLN

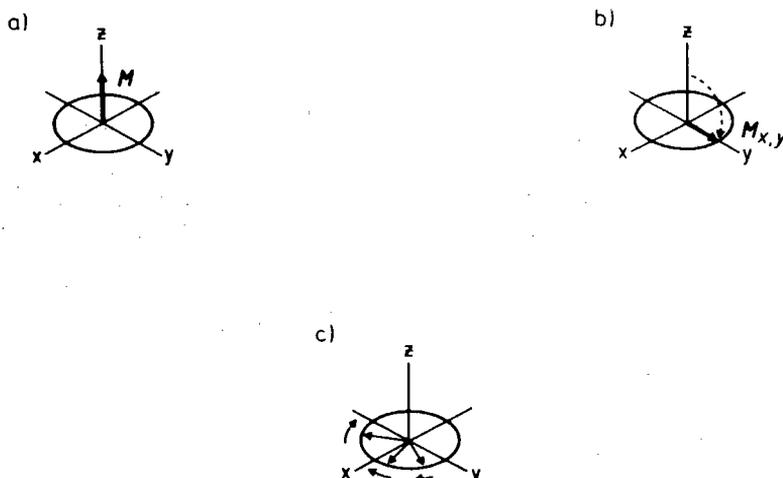


Figure 27
Principe de la RMN pulsée

Compte tenu des difficultés d'acquisition et de traitement, cette technique n'a pu se développer qu'avec la mise au point d'ordinateurs puissants. Actuellement cette informatisation permet la programmation de diverses séquences de pulses comme : la SEFT⁽¹⁶⁾ et la DEPT⁽¹⁷⁾.

De même qu'en RMN ¹H, il est possible de découper le spectre par zones correspondant aux déplacements chimiques des divers types de carbones. Ce découpage est donné dans le tableau 31.

Domaine (ppm)	Attributions
0 - 70	Carbone saturé
20 - 45	Carbone saturé naphtéinique
110 - 160	Carbone aromatique
118 - 130,5	Carbone aromatique protoné
123,5 - 126	Carbone aromatique commun à 3 cycles aromatiques
128,5 - 136	Carbone aromatique commun à 2 cycles aromatiques
129 - 137	Carbone aromatique substitué par un groupe méthyle
132 - 137	Carbone aromatique commun à un cycle aromatique et à un cycle naphtéinique hexacarboné.
137 - 160	Carbone aromatique substitué par une chaîne aliphatique autre que méthylrique ou commun à un cycle aromatique et à un cycle naphtéinique pentacarboné.

TABLEAU 31
Attribution des déplacements chimiques en RMN ¹³C

Cependant, les travaux effectués dans notre laboratoire⁽¹³⁾ ont montré que ce découpage peut s'avérer inexact pour certains types de carbones. Il importe donc de sélectionner ces derniers à l'aide de séquences multiples de pulses pour éviter toute erreur lors de l'intégration de ces diverses zones.

Quelques exemples de spectres obtenus à partir des fractions huiles des goudrons HLN, HLG et HGD sont donnés Figure 28.

A titre d'exemple le rapport C aromatique/C aliphatique a une valeur de 6,91 dans le cas du goudron HLN et de 5,19 pour le goudron HLG. Cette analyse laisse donc présager un caractère plus aromatique dans le premier cas.

b) Les techniques de SEFT⁽¹⁴⁾

Ces techniques, via les expérience de "spin echo" (RMN pulsée dite d'écho de spin) permettent de distinguer respectivement les C quaternaires, CH, CH₂ et CH₃. L'emploi simultané d'un découpleur ¹H pendant l'acquisition réduit les raies du spectre à des singulets.

Pour nos échantillons, il est préférable d'utiliser cette technique à l'off résonance⁽¹⁶⁾ qui complique l'interprétation des spectres par la visualisation de tous les multiplets.

La séquence utilisée peut être résumée par la figure suivante :

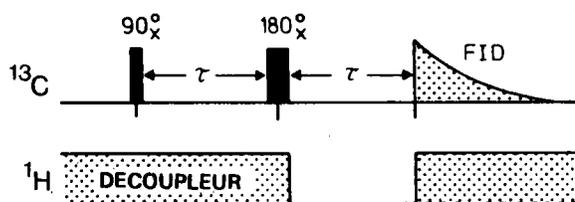


Figure 29

Séquence SEFT

Quelques exemples sont donnés Figure 28.

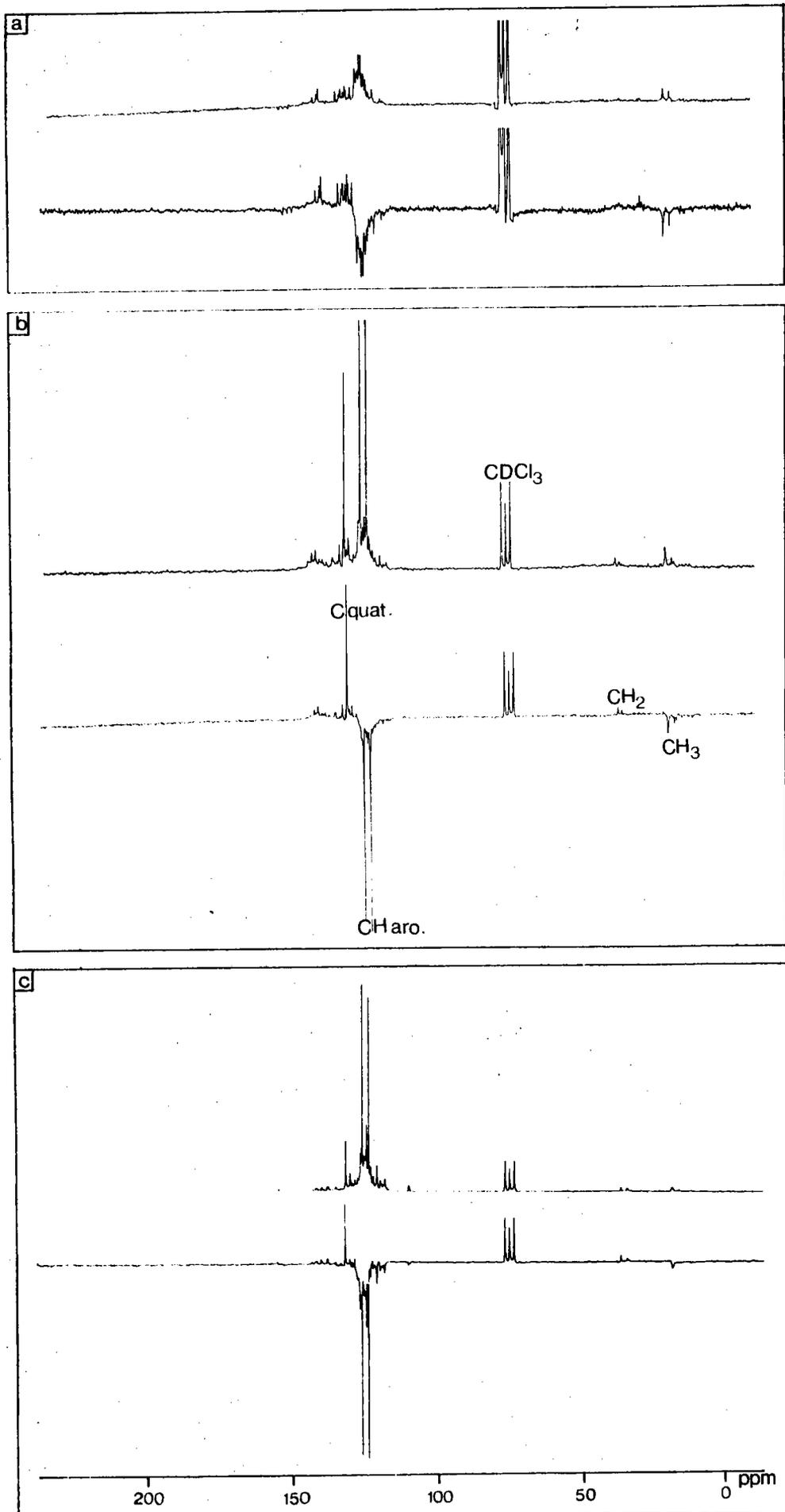


Figure 28

RMN ¹³C et SEFT de la fraction huile des goudrons HLN^a, HLG^b et HGD^c

c) Les techniques de DEPT⁽¹⁷⁾

Cette séquence de pulses utilise la méthode de transfert de polarisation pour l'obtention de signaux de résonance (Figure 30).

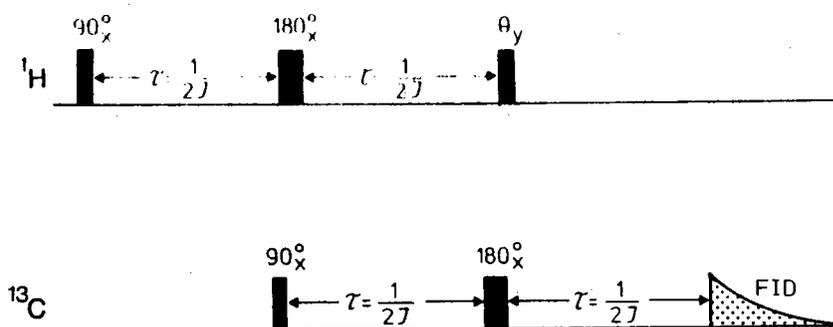


Figure 30
Séquence DEPT

Elle permet de sélectionner plus facilement les systèmes C quaternaires, CH, CH_2 et CH_3 et peut être utilisée pour quantifier chacun de ceux-ci. Cependant cette quantification reste difficile en raison :

- du choix de la constante de couplage J qui peut varier d'un échantillon à l'autre
- du choix des étalons internes pour corréler les divers spectres entre eux⁽¹³⁾

Les spectres obtenus à partir de nos trois goudrons sont portés figure 31 à 33.

Dans le cas du goudron HGD (fraction huile) nous avons trouvé la répartition suivante :

Famille	% Expérimentale
C quaternaire	19,65
CH aromatique	65,61
CH_2	1,60
CH_3	13,14

TABEAU 32

Résultats quantitatifs obtenus par la séquence DEPT sur le goudron HGD

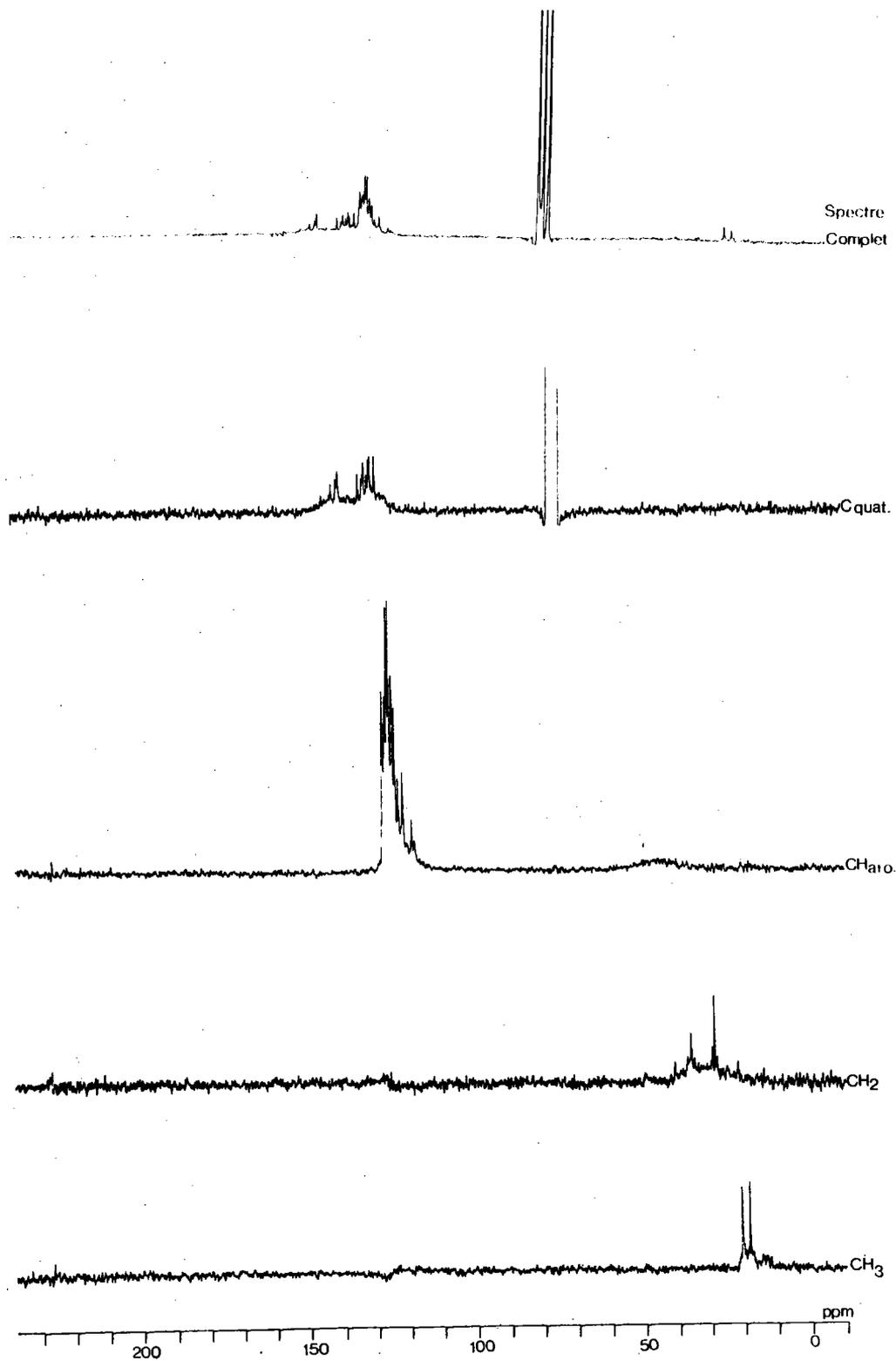


Figure 31

Huile du goudron HLN analysé par la séquence de DEPT

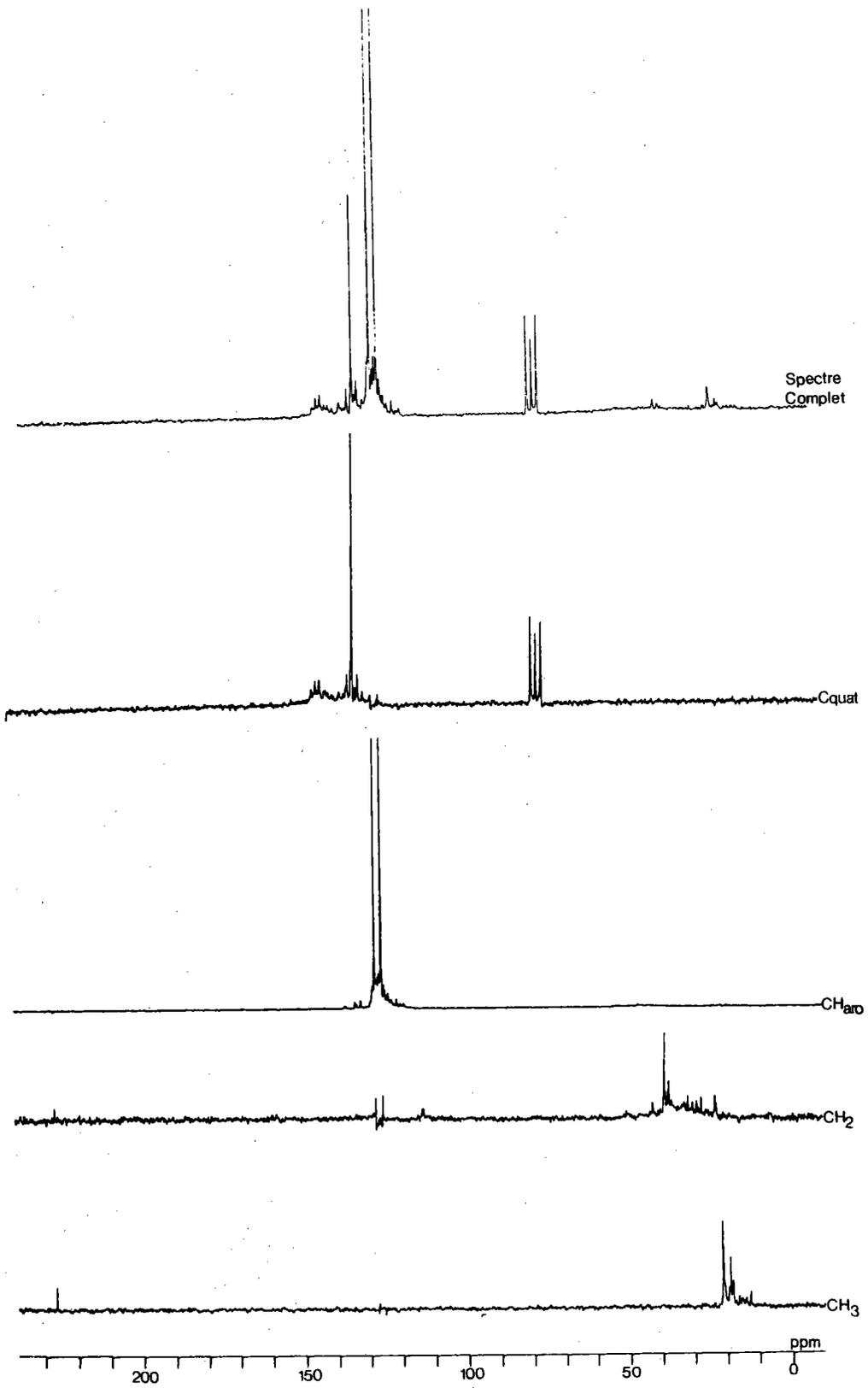


Figure 32

Huile goudron HLG analysée par la séquence de DEPT

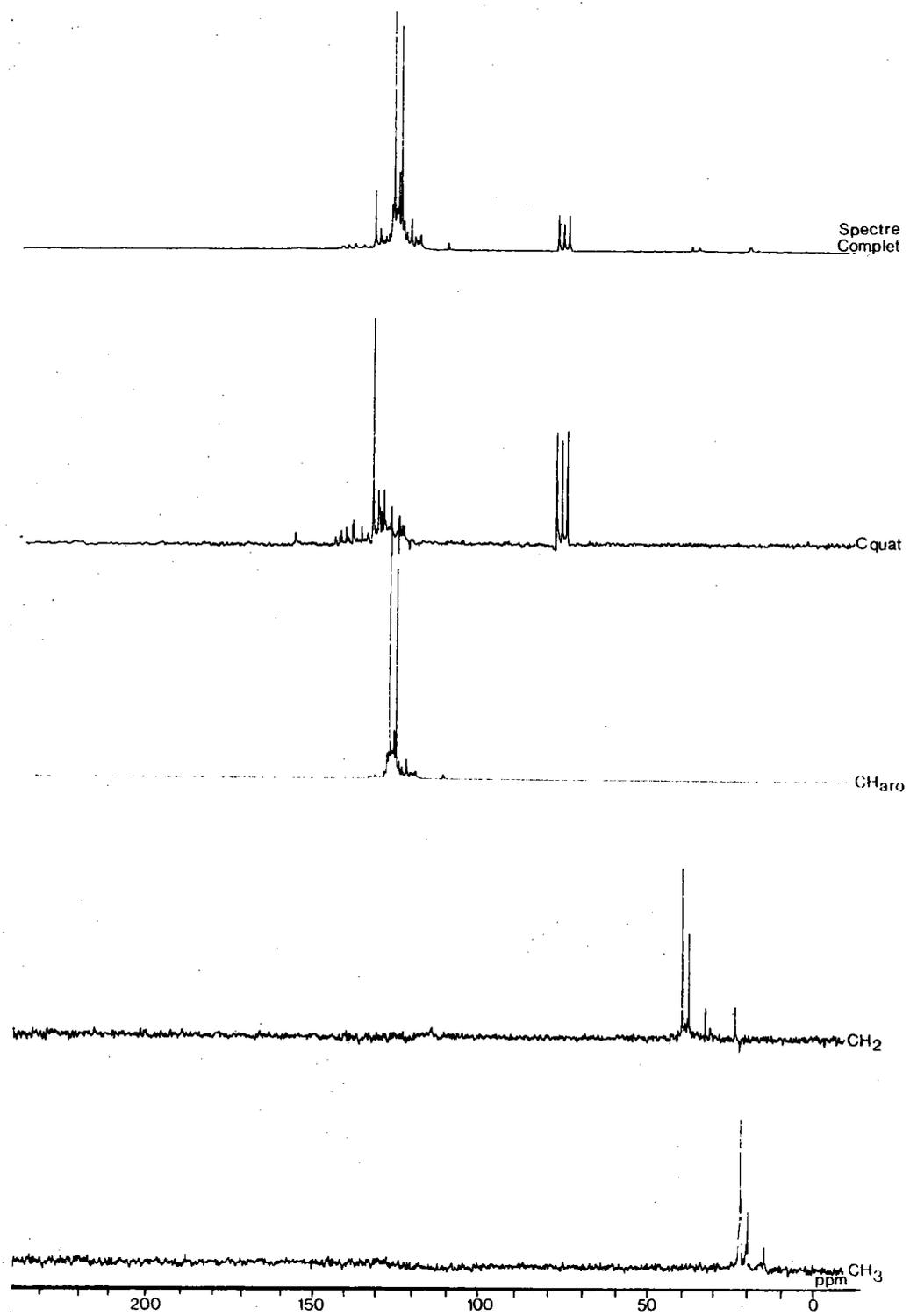


Figure 33

Huile du goudron HGD analysée par la séquence de DEPT

Il apparaît que cet échantillon est fortement aromatique (C Har : 65,61) avec des alcoylations essentiellement limitées aux groupements méthyles (CH_3 : 13,14 % contre 1,6 % de CH_2). De plus, le pourcentage en C quaternaire n'indique pas un caractère fortement condensé compte tenu du nombre de carbones aromatiques sur lesquels sont fixés les groupements méthyléniques et méthyliques.

Ces techniques apportent sans consteste de nouvelles possibilités pour l'étude des goudrons et brais de pyrolyse (fractions huile et asphaltène), cependant elles nécessitent :

- un nombre considérable d'accumulations. 12 h pour la séquence de DEPT
- une quantité importante d'échantillons (≥ 500 mg), ce qui interdit l'étude de toutes les fractions obtenues par chromatographie préparative
- la solubilité des fractions étudiées dans les solvants classiques utilisées en RMN.

Conclusions

Ces techniques spectroscopiques si elles semblent appropriées à l'étude de nos fractions, ne donnent que des renseignements globaux en raison de la complexité des échantillons sur lesquels elles ont été appliquées.

Toutefois ce sont des méthodes relativement rapides qui fournissent une première indication quant à la structure des composés.

L'identification de ces structures nécessite un fractionnement plus poussé que nous avons réalisé par chromatographie analytique.

4.5. METHODES CHROMATOGRAPHIQUES AU STADE ANALYTIQUE

Pour identifier nos composés, nous avons fait appel à deux techniques chromatographiques analytiques :

- la chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire (CC)
- la chromatographie sur silice greffée en HPLC (TCI)

4.5.1. Chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire

Pour la séparation des composés volatils, nous avons utilisé une colonne capillaire à très haut pouvoir séparatif (nombre de plateaux théorique 100 000) dans les conditions décrites en annexe 7.

Ces colonnes, en silice fondue sont revêtues de phases stationnaires très résistantes tel le polyméthylsilane (SE30) qui favorisent une excellente séparation des polyaromatiques. Elles peuvent travailler jusqu'à 325°C sans risque de détérioration ce qui permet la séparation de tous les composés jusqu'au coronène.

Pour identifier en sortie de colonne les composés majoritaires ainsi que les structures discrètes présentes en moindre proportion nous avons choisi la détection par ionisation de flamme en raison de sa grande sensibilité. Cependant cette détection complique considérablement les chromatogrammes obtenus du fait du nombre important de produits présents dans ces échantillons.

Pour résoudre ces difficultés, nous avons appliqué la technique mise au point au laboratoire⁽¹³⁾ à savoir :

- l'étalonnage des chromatogrammes et l'identification des structures
- la quantification des résultats

a) Identification des structures

L'identification des structures séparées par chromatographie gazeuse peut s'effectuer de deux manières :

- soit par couplage avec un spectromètre de masse
- soit par comparaison avec des tables d'étalons

Dans le deuxième cas il importe que les temps de rétention soient reproductibles pour envisager une comparaison. Cependant ces derniers peuvent varier pour diverses raisons liées à :

- la programmation du gradient thermique
- au débit du gaz vecteur
- au type d'injection (split-splitless et on column)

Pour éviter ces problèmes nous avons adopté la méthode préconisée par LEE et col.⁽¹⁸⁾ qui consiste à caractériser chacun des pics par un indice de rétention I_r défini de la façon suivante :

$$I_r = 100. \frac{tr_x - tr_1}{tr_2 - tr_1} + 100.z$$

tr_x : temps de rétention de la substance x

tr_1 et tr_2 : temps de rétention des substances de référence 1 et 2
telles que $tr_1 < tr_x < tr_2$

z : nombre de noyaux aromatiques de la substance de référence 1

Les indices déterminés au laboratoire⁽¹³⁾ et trouvés dans la bibliographie ont été calculés à partir de trois références : naphthalène ($I_r=200$), phénanthrène ($I_r=300$), chrysène⁽¹³⁾ ($I_r=400$), (ou picène⁽¹⁸⁾). Pour les composés ayant des temps de rétention inférieur au naphthalène, ou supérieure au chrysène, les indices ont été calculés par extrapolation.

Il existe actuellement un nombre considérable d'indices calculés de cette manière, ce qui permet d'étalonner nos chromatogrammes.

Quelques exemples sont donnés en annexe 8.

La chromatographie capillaire est particulièrement adaptée à l'identification des structures paraffiniques et des hydrocarbures polycycliques aromatiques (HPA).

Nous avons porté Figure 34, le chromatogramme de la fraction éluee au pentane, en SESC sur alumine, du brai BT.

Cette fraction se caractérise par des structures paraffiniques (1,8% de l'échantillon global) absentes dans le cas du brai HT obtenu dans des conditions de températures plus sévères.

La Figure 35 donne un exemple de l'identification des HPA présents dans la fraction éluee au mélange pentane-toluène 4 %, sur alumine, du goudron HGD.

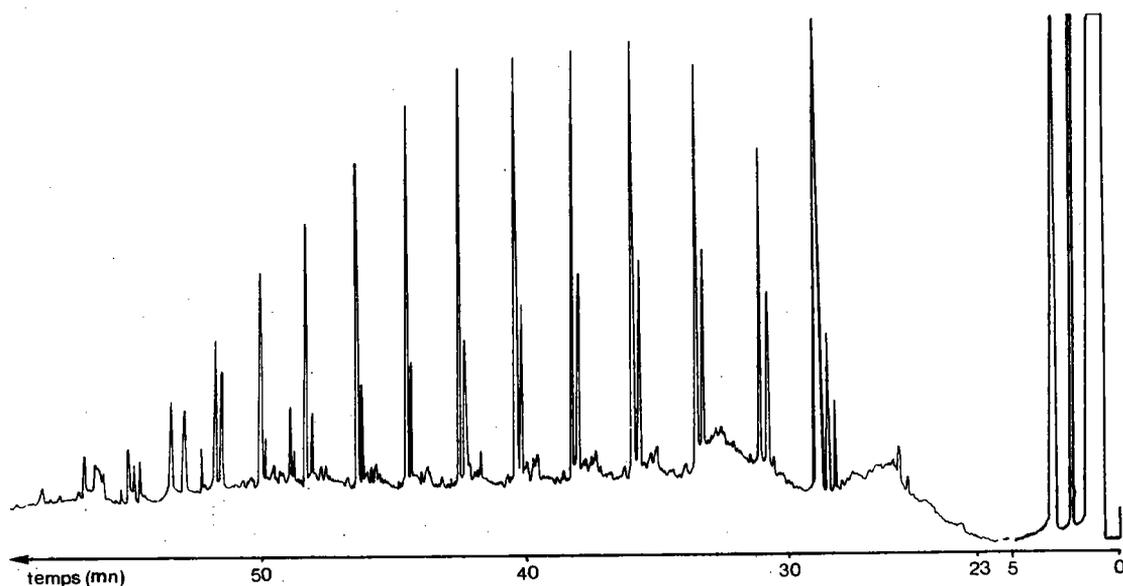


Figure 34

Chromatogramme sur colonne capillaire de la fraction éluee au pentane du Brai BT

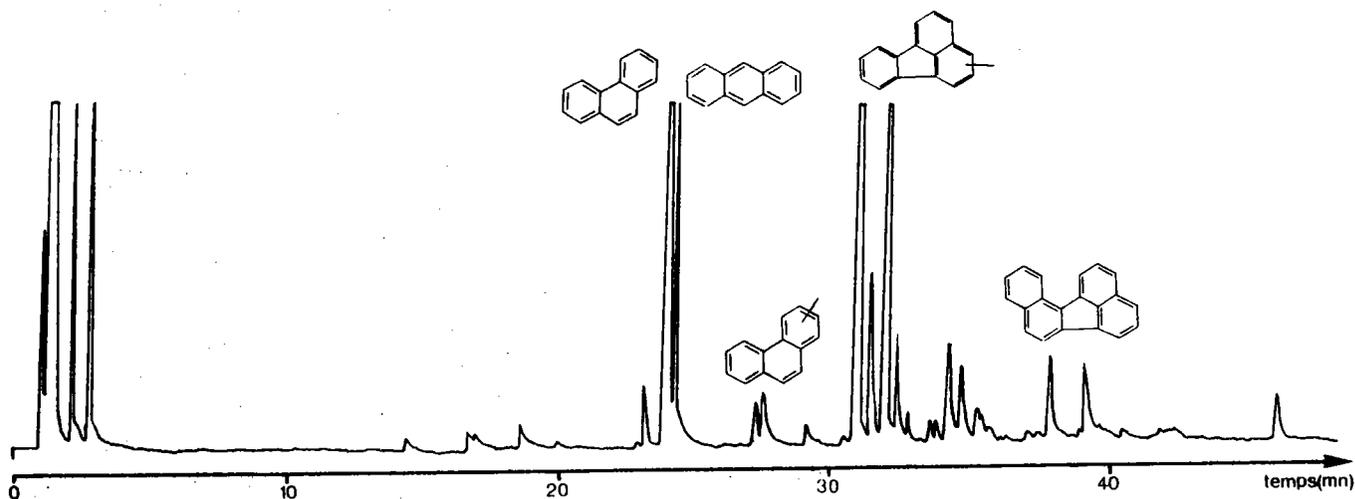


Figure 35

Chromatogramme sur colonne capillaire de la fraction éluée au mélange pentane-toluène 4 % du goudron HGD

b) Estimation quantitative des HAP

Pour obtenir une estimation pondérale des principales familles d'HAP présents dans nos échantillons, nous avons utilisé la méthode de quantification mise au point au laboratoire⁽¹³⁾ en couplant la chromatographie à un microordinateur. Ce couplage s'est avéré plus efficace que l'utilisation des intégrateurs classiques qui fixent une fois pour toute la largeur à mi-hauteur des pics, la valeur minimale d'intégration et le seuil électrique.

L'estimation quantitative a été réalisée par la méthode d'étalonnage interne (utilisation du décane) car les valeurs obtenues d'après les pourcentages d'aires (% aire = aire du pic/somme des aires) sont erronées en raison :

- de la sensibilité du détecteur, variable selon les produits, le facteur de réponse R_x étant différent selon les composés étudiés.
- de l'accumulation des erreurs d'estimation sur chacun des pics
- de la présence de produits minoritaires non comptés dans la sommation.

Le calcul des facteurs de réponse a conduit à découper les chromatogrammes en deux parties :

- Pour les indices allant de 150 à 370, R_x est constant et égal à 1,03 avec un écart type de 0,049
- Pour les indices supérieurs à 370, $R_x = 0,0084 Ir - 2,0506$ avec un coefficient de corrélation de 0,9976.

L'utilisation de ces valeurs, et du traitement informatique des données, permet de corriger rapidement les aires mesurées et de calculer les pourcentages relatifs de chacun des composés (% relatif par rapport au décane). L'application de cette technique à un mélange test de 11 composés polyaromatiques a montré une erreur relative inférieure à 5 % pour chacun des produits étudiés⁽¹³⁾.

Cette méthode d'étalonnage permet également une estimation des produits non dosés en comparant la somme des aires mesurées à celle normalement attendue.

Le traitement des résultats est facilité en intégrant les aires par zones correspondant aux familles de composés. Ces résultats peuvent être calculés par rapport à la fraction étudiée ou ramené à l'échantillon global (calcul pondéré) par une meilleure estimation des composés majoritaires.

Il est également possible de relier la masse molaire moyenne de l'échantillon à l'indice de rétention par la formule :

$$\bar{M}_n = 0,468 Ir + 44,2 \quad (\text{coefficient de corrélation : } 0,993)$$

La figure 36 montre un exemple de quantification des structures appliquée à la fraction éluée au mélange pentane-toluène 4 % du goudron HGD (cf Figure 35).

No	Temps retention Mn	Index	% Aire
1	2.6	179.97	.46
2	2.96	182.01	19.3
3	3.14	183.04	.52
4	23.02	295.8	.5
5	23.03	300.45	11.31
6	24.06	301.94	5.86
7	27.21	322.33	2.18
8	27.59	324.78	.69
9	29.36	333	.54
10	30.33	342.52	.52
11	30.82	345.69	17.43
12	31.2	348.15	3.45
13	31.84	352.29	11.46
14	32.19	354.56	2.73
15	33.64	363.94	1.68
16	34.12	367.05	2.97
17	34.53	369.7	2.27
18	35.13	373.59	.72
19	35.28	374.56	.96
20	35.59	376.56	.35
21	36.91	385.11	.52
22	37.03	385.88	.37
23	37.33	387.83	.35
24	37.39	388.22	.43
25	37.75	390.55	2.37
26	38.19	393.39	.32
27	38.51	395.46	.32
28	39.04	398.89	3.63
29	39.64	402.78	.41
30	40.46	408.09	.37
31	40.51	408.41	.41
32	41.83	416.95	.59
33	42.61	422	.42
34	44.29	432.88	.34
35	46.12	444.72	1.1
36	46.41	446.6	.42
37	46.76	448.86	.38
38	46.99	450.35	.32
39	49.27	465.11	.44
40	51.2	477.6	.32

Temps ret. Naphtalene = 6.13
 Temps ret. Phenanthrene = 23.76
 Temps ret. Chrysene = 39.21

Produits non doses = 12.4 %
 Masse moyenne = 209

% Zone No 1 (250 - 330) = 21.07

% Zone No 2 (340 - 355) = 36.51

% Zone No 3 (360 - 380) = 9.77

% Zone No 4 (387 - 420) = 11.77

% Zone ponderee No 1 (250 - 330) = 2.88

% Zone ponderee No 2 (340 - 355) = 4.99

% Zone ponderee No 3 (360 - 380) = 1.33

% Zone ponderee No 4 (387 - 420) = 1.61

Zone No 1 (250 - 330)	Masse moyenne = 186
Zone No 2 (340 - 355)	Masse moyenne = 207
Zone No 3 (360 - 380)	Masse moyenne = 216
Zone No 4 (387 - 420)	Masse moyenne = 230

Figure 36

Analyse par chromatographie capillaire et traitement informatique de la fraction éluée au mélange pentane-toluène 4% du goudron HGD

CONCLUSION

La chromatographie gazeuse sur colonne capillaire nous a permis d'identifier les structures majoritaires et d'estimer la quantité d'HAP présents dans nos échantillons dans la mesure où ces derniers étaient suffisamment volatils ($E_b \leq 325$).

Dans le cas des goudrons de pyrolyse et de vapocraquage, cette technique permet une caractérisation importante de l'échantillon puisqu'ils contiennent une forte teneur en huile principalement constituée de produits volatils. Pour les fractions plus lourdes, tels les brais de pyrolyse, nous avons fait appel à d'autres techniques de séparation dont la chromatographie HPLC analytique sur colonne de silice greffée.

4.5.2. Chromatographie par transfert de charge sur phase de silice greffée

Cette méthode de séparation, basée sur la complexation des noyaux aromatiques fait intervenir un ligand accepteur de type tétrachloro-phtalimide (TCI) que nous avons présenté dans le chapitre I₂ (cf p. 30).

Cette séparation se fait en fonction du nombre de cycles aromatiques et devient par conséquent complémentaire de la chromatographie capillaire qui ne différencie pas les cycles aromatiques des cycles saturés. Ainsi le tétrahydro-4,5,9,10 pyrène se comporte comme un biphenyle en TCI et comme un composé à quatre cycles en chromatographie capillaire⁽¹³⁾.

La séparation des polyaromatiques est réalisée à l'aide d'un gradient linéaire n.heptane, chlorure de méthylène (cf Annexe 9).

La détection est obtenue par couplage avec un spectromètre UV ce qui interdit toute quantification des résultats compte tenu de la variation importante des coefficients d'extinction moléculaire des différents composés.

Par analogie avec la chromatographie capillaire, nous avons utilisé la méthode des indices de rétention pour l'identification des structures. La transposition de cette technique⁽¹³⁾ conduit à l'obtention de tables d'indices que nous avons reportées en Annexe 9. Cependant, ces indices sont moins reproductibles que ceux obtenus en chromatographie capillaire en raison :

- du tassement des colonnes au cours du temps
- de la variation du débit (apparition de bulles d'air malgré un dégazage des solvants aux ultra-sons)
- des montés en pression (bouchage progressif des filtres précédants les colonnes).

Compte tenu de ces difficultés, l'attribution des structures nécessite quelques précautions et seule une comparaison avec les autres techniques analytiques permet de lever toute indétermination. A titre d'exemple, nous donnons figure 37 le chromatogramme obtenu par détection UV à 254 nm de la fraction éluee au chloroforme du goudron HLN.

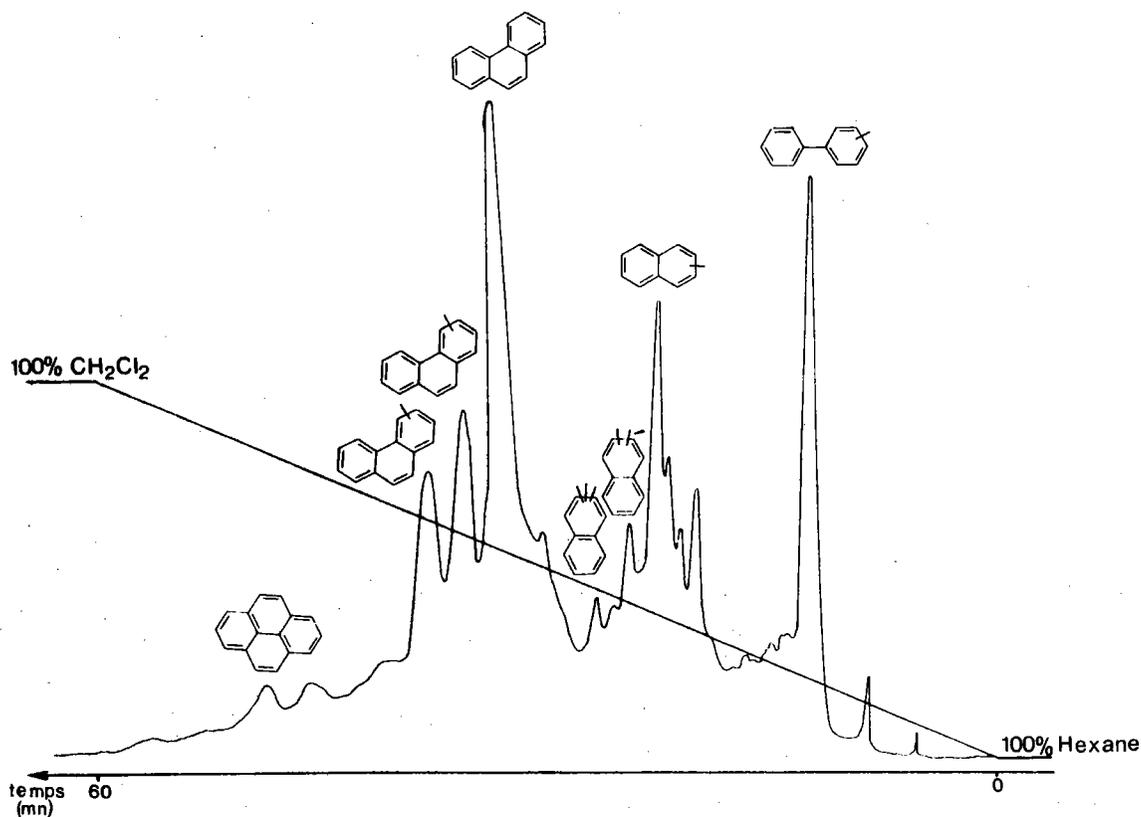


Figure 37
Chromatogramme sur TCI de la fraction éluee au chloroforme du goudron HLN

Pour une meilleure identification, nous avons analysé toutes nos fractions à l'aide d'un détecteur spectral UV à multi longueurs d'onde (LKB). Ce détecteur couplé au chromatogramme HPLC, enregistre en temps réel les spectres UV des produits élués à l'aide d'une cellule photoélectrique constituée de 256 diodes. Ce système permet de travailler sur une plage optique comprise entre 190 et 370 nm avec une précision inférieure au nanomètre.

Ce détecteur est interfacé pour recevoir un microordinateur du type IBM-PC afin de stocker tous les paramètres (temps de rétention, spectres UV) en vue d'identifier les composés majoritaires.

Les résultats sont présentés sous la forme d'un chromatogramme à trois dimensions (temps de rétention, absorption, longueur d'onde), ceci facilite le choix de la longueur d'onde et du temps de rétention pour le traçage respectif sur imprimante du chromatogramme classique (absorption en fonction du temps) et des divers spectres UV (cf p. 39).

Le logiciel proposé permet également de tester la séparation chromatographique en comparant trois spectres UV réalisés sur chacun des pics ou en calculant la dérivée du chromatogramme obtenu.

Cette détection est particulièrement adaptée à l'étude de nos fractions car celles-ci contiennent essentiellement des structures poly-aromatiques facilement caractérisables par spectroscopie ultra-violette. La figure 38 montre un exemple de ce type de détection.

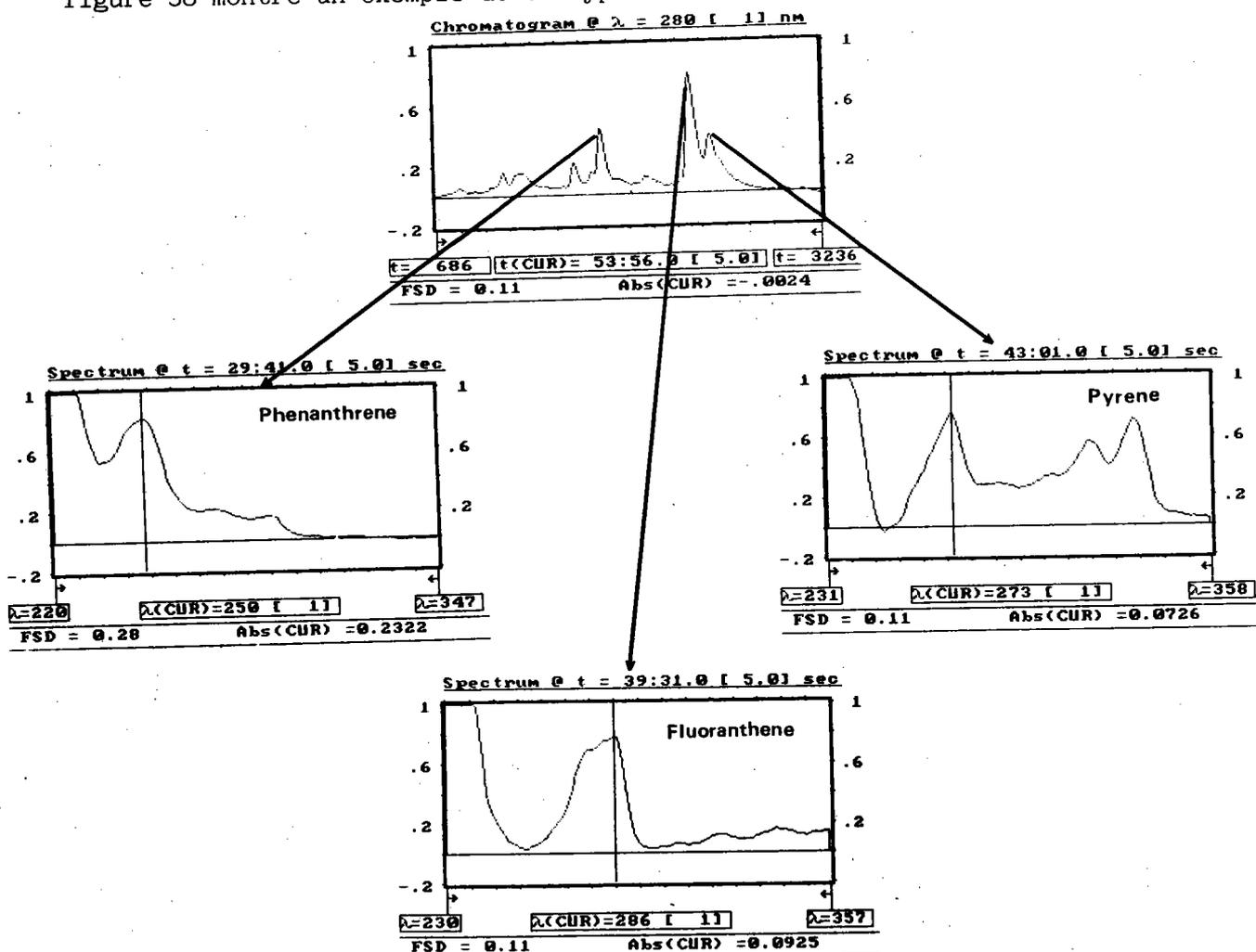


Figure 38

Identification de la fraction éluée au mélange pentane-toluène 4% du goudron HGD à l'aide du détecteur spectral LKB.

5. BILAN DES ANALYSES CHROMATOGRAPHIQUES ET SPECTROSCOPIQUES

Les méthodes d'identification chromatographiques et spectroscopiques sont complémentaires les unes des autres. Il est donc indispensable de confronter les résultats de toutes ces analyses pour caractériser un échantillon donné.

Nous présentons dans ce paragraphe la compilation de ces travaux appliqués aux 5 échantillons retenus (Goudrons HLN, HLG, HGD et Brai HT, BT). L'ensemble de ces résultats porte essentiellement sur les fractions huiles compte tenu des difficultés de solubilisation des autres fractions (asphaltènes, carbènes et carboïdes).

En raison du nombre important de composés présents dans nos échantillons, nous ne donnerons que les structures ayant un pourcentage relatif supérieur à 1 %.

5.1. Etude des huiles du goudron HLG

Les analyses ont été effectuées sur la fraction hexane soluble dans sa totalité du fait des pertes importantes rencontrées lors de l'évaporation des solvants après chromatographie sur colonne d'alumine (cf Tableau 24 p. 61).

La figure 39 schématise le bilan pondéral de cet échantillon.

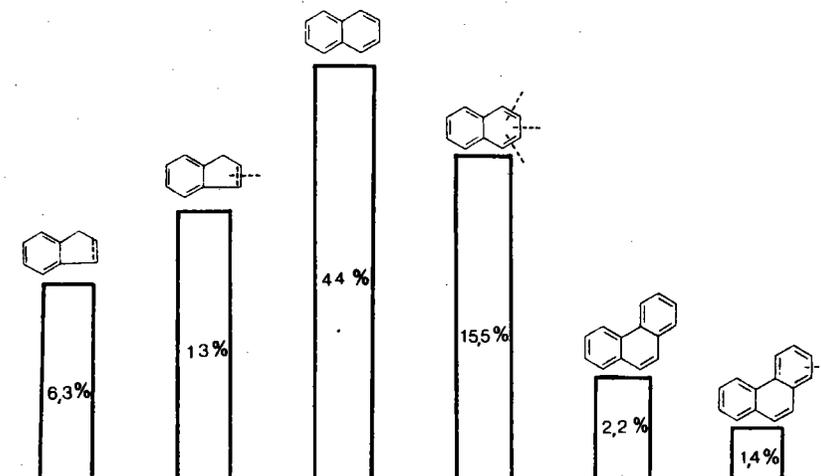


Figure 39

Composés majoritaires présents dans le goudron HLG

Le goudron HLG apparaît comme essentiellement constitué de structures naphthaléniques (~ 60%). Ceci explique aisément les pertes par sublimation rencontrées lors de la séparation en SESC. Cette fraction se révélera par la suite peu adaptée à la solvolysé des charbons et brais de pyrolyse compte tenu de ce caractère naphthalénique (cf Tableau 9 p. 15).

5.2. Etude des huiles des goudrons HLN et HGD

Nous avons porté dans le même tableau (tableau 33) les bilans analytiques complets obtenus à partir des huiles des goudrons HLN et HGD de façon à comparer la séparation sur colonne d'alumine d'échantillons d'origines différentes.

Solvants	ESSAIS					
	HLN			HGD		
	N°	%	*Structures prépondérantes	N°	%	*Structures prépondérantes
Pentane	1 ¹	1,5	Paraffines	1 ¹	0,7	Paraffines
				1 ²	41,7	DIAROMATIQUES  44,2%  7,6% TRIAROMATIQUES  25,6%  4,6%  6,9%
Pentane - Toluène 4%	2 ¹	0,8	Paraffines	2 ¹	13,7	TRIAROMATIQUES  13,8%  6%  7,1%  21,4% TETRAAROMATIQUES  2,3%  1,8%  6,6%
		2 ²	0,9	Paraffines		

Solvants	ESSAIS					
	HLN			HGD		
	N°	%	*Structures prépondérantes	N°	%	*Structures prépondérantes
Pentène- Toluène 15%	3 ¹	5%	Paraffines 13,4% DIAROMATIQUES  53,6%  5,3%  7,7%  5,5%	3 ¹	10,7	TRIAROMATIQUES  5,7%  5,6% TETRAAROMATIQUES  10,4%  49,6%  9,4%  6,5% PENTAAROMATIQUES  3%
				3 ²	7,2	TRIAROMATIQUES  3,2% TETRAAROMATIQUES  5,6%  1,2%  2,1% PENTAAROMATIQUES  2,3%  2,1% HEXAAROMATIQUES  1,3%  1,4%
				3 ³	1,2	TETRAAROMATIQUES  2,6%  2,5% PENTAAROMATIQUES  6%  3% HEXAAROMATIQUES  17,2%

TABLEAU 33

Bilan analytique obtenu pour les fractions huiles des goudrons HLN et HGD

*Les structures proposées n'ont pour but que de donner une image de chaque fraction compte tenu du nombre important de produits détectés mais non identifiable par manque d'étalons.

Solvants	ESSAIS					
	HLN			HGD		
	N°	%	*Structures prépondérantes	N°	%	*Structures prépondérantes
CHCl ₃	4 ¹	64%	DIAROMATIQUES  13,5%  6,7%  5% TRIAROMATIQUES  17,4%  2,6%	4 ¹	12,5	PENTAAROMATIQUES HEXAAROMATIQUES STRUCTURES AZOTEES. %N ₂ : 1,1
		4 ²	2,8%	DIAROMATIQUES  3,6%  4% TRIAROMATIQUES  4,6%  3,4%  11,1% TETRAAROMATIQUES  1,7%	4 ²	5
CHCl ₃ - Et ₂ O 10%	5 ¹	8,1%	TRIAROMATIQUES  3,7%  1,3%  1,2%  3,4% TETRAAROMATIQUES  16,4%  3%	5 ¹	0,2	STRUCTURES POLAIRES DE PLUS EN PLUS COMPLEXES (non solubles dans les solvants usuels)
Et ₂ O - EtOH 3%	6 ¹	3,6%	TETRAAROMATIQUES  11,5%  7% PENTAAROMATIQUES  2,8% HEXAAROMATIQUES  5%	6 ¹	0,1	
		6 ²	3,9%	HEXAAROMATIQUES HEPTAAROMATIQUES STRUCTURES POLAIRES		
CH ₃ OH	7 ¹	4,1	STRUCTURES POLAIRES DE PLUS EN PLUS COMPLEXES (non solubles dans les solvants usuels)	7 ¹	2	
CHCl ₃ - EtOH 3%	8 ¹	2		8 ¹	0,7	
TiH ⁺	9 ¹	0,3		9 ¹	0,5	

On constate une fois de plus que les produits pétroliers et charbonniers ne sont pas séparés de la même manière. Dans le premier cas, les structures aromatiques apparaissent avec le mélange pentane-toluène 15% alors que dans le deuxième cas elles sont éluées dès l'utilisation du pentane.

Ces deux goudrons se distinguent par :

- leurs teneurs en composés aromatiques
- leurs teneurs en hétéroatomes

Pour le goudron HGD, on trouve des composés ayant deux à sept cycles aromatiques alors que le goudron HLN est essentiellement constitué de structures di et tri aromatiques (fraction éluee au CHCl_3 - 66,8 % - essentiellement 2 et 3 cycles aromatiques).

Les analyses centésimales (cf p. 70) et infra-rouge (cf p.73) indiquent peu de structures polaires dans le cas du goudron HLN (1,36 % d'azote seulement pour la fraction éluee au CHCl_3 - Et_2O 3 %) alors qu'elles révèlent une forte teneur en composés hétéroatomiques, élués du chloroforme au THF dans le cas du goudron HGD.

La caractérisation de ces fractions est d'autant plus difficile que ces produits sont constitués d'un grand nombre de composés minoritaires, impossibles à identifier par manque d'étalons. Selon COLLIN⁽¹⁹⁾, les goudrons de pyrolyse seraient constitués de plus de 10 000 composés qu'il faut rapprocher des 600 étalons (13 , 16 , 20 , 21) mis à notre disposition pour calibrer nos chromatogrammes capillaires. La méthode de choix, pour l'identification de toutes les structures, réside dans le couplage chromatographie capillaire - spectroscopie de masse. Cependant cette technique présente les mêmes difficultés compte tenu :

- du traitement des résultats
- de la non volatilité des échantillons

En effet, l'identification des structures minoritaires par CC/SM conduit à l'obtention de tableaux très complexes et peu exploitables que l'on tend à simplifier en ne prenant que les structures majoritaires et par la même en perdant le bénéfice d'une telle résolution.

De plus, la limite de volatilité du goudron HGD se situe au niveau de la fraction éluée au mélange pentane-toluène 15 % alors qu'elle est repoussée à la fraction Et₂O - EtOH 3% dans le cas des hydroliquéfiats et des goudrons pétroliers. Dans ce dernier cas, les fractions non volatiles correspondent à 10,3 % de l'échantillon, alors qu'elles atteignent 21 % dans le cas du goudron HGD. Il va de soit que ces pourcentages sont encore plus importants dans le cas des brais de pyrolyse compte tenu de leurs points d'ébullition (résidu de distillation des goudrons).

5.3. Etude des huiles du Brai HT et BT

Compte tenu des problèmes de solubilité et de volatilité évoqués précédemment il est très difficile d'analyser ces fractions avec les méthodes analytiques précitées.

Dans le cas du brai HT, seule la fraction éluée au pentane, qui représente toutefois 79,7 % de l'échantillon, a été analysée. Cette fraction dans laquelle les structures les plus "légères" sont du type phénanthrénique, se caractérise par la présence de polyaromatiques à quatre et cinq noyaux.

A titre d'exemple, nous avons reporté figure 40, les structures majoritaires rencontrées dans la fraction 1² (cf Tableau 26 p. 63) du brai HT.

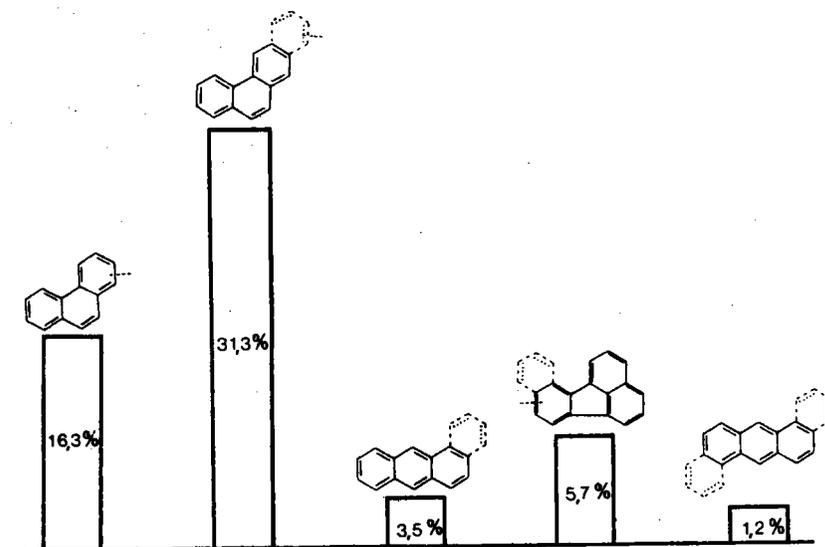


Figure 40

Bilan des analyses effectuées sur la fraction 1²
du brai HT

BIBLIOGRAPHIE

- (1) B.C. BOCKRATH, F.K. SCHWEIGHARDT
Fuel, 1978, 57, 4
Anal. Chem., 1979, 51, 1164.
- (2) M.C. FOUCHERES
Thèse Docteur-Ingénieur, Université de METZ, 1984.
- (3) H. SCHULTZ, M.J. MIMA
Report DOE, Pittsburg Energy Technology Center-Pennsylvania, 1980.
- (4) K.C. TEWARI, F.K. SCHWEIGHARDT
Analytical Method \neq 264, Air Products, Novembre 1985.
- (5) I. ZANELLA
Thèse d'Université de METZ (En préparation).
- (6) B.R. UTZ, H.R. APPEL, B.D. BLAUSTEIN
Fuel, 1984, 63, 1671.
- (7) D.D. WHITEHURST, S.E. BUTRILL, F.J. BERBYSHIRE, M. FARCASIU
G.A. ODOERDER, L.R. RUDNICK
Fuel, 1982, 61, 994.
- (8) M. FARCASIU, T.O. MITCHELL, D.D. WHITEHURST
Chem. Techn., 1977, 681.
- (9) T.F. YEN
"Chemistry and Structure of Coal derived Asphaltenes and Preasphaltenes"
Interim Report - University of Southern Californie, 1980.
- (10) B. BURLE
J. of Liq. Chrom., 1979, 2 (2), 165.
- (11)-R.B. WILLIAMS
ASTM, SP. Teck. Publ., 1958, 224, 168.
- S. GILLET, P. RUBINI, J.J. DELPUECH, J.C. ESCALIER, P. VALENTIN
Fuel 1981, 60, 221.
- G. GILLET, P. RUBINI, J.J. DELPUECH, J.C. DELPUECH, J.C. ESCALIER,
P. VALENTIN
Fuel 1981, 60, 226.
- J.J. DELPUECH, D. NICOLE, J.M. DAUBENFELD, J.C. BOUBEL
Fuel , 1985, 64, 325.
- J.J. DELPUECH
Magnetic Resonance, D. Reidel Publishing Compagny, 1984, 351.



- (12) M. BOUQUET, J.Y. HAMON
Symposium International - LYON (Editor technique), 15-27 Juin 1984, 196.
- (13) P. CLEON
Thèse Docteur-Ingénieur, Université de METZ, 1984.
- (14) R. BENN, H. GUNTHER
Angewandte Chemie, 1983, 22, 350.
- (15) S.L. PATT, J.N. SHOOLERY
J. of Magn. Resonance, 1982, 46, 535.
- (16) E. PRETSH, T. CLERC, J. SEIBL, W. SIMON
Tables of spectral Data for Structure Determination of Organic
Compounds 1983 (Springer Verlag).
- (17) D.M. DODRELL, D.T. PEGG, M.R. BENDALL
J. of Magn. Resonance, 1982, 48, 323.
- (18) M.L. LEE, D.L. VASSILAROS, C.M. WHITE, M. NOVOTHY
Anal. Chem., 1979, 51, 768.
- (19) H.G. FRANK, G. COLLIN
Steinkohlenteer, Springer Verlag, BERLIN, HEIDELBERG, NEW-YORK, 1968.
- (20) M.A. POIRIER, B.S. DAS
Fuel 1984, 63, 361
- (21) D.H. VALLES HERNANDEZ
Diplôme d'Etudes Supérieures Universitaires, METZ, Avril 1985.

CHAPITRE III

CHROMATOGRAPHIE DE PERMEATION DE GEL

Bibliographie p. 137

ANALYSE DES FRACTIONS LOURDES PAR CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE DE PERMEATION DE GEL (CPG)

Nous avons montré précédemment les limites des chromatographies gazeuse sur colonne capillaire (CC) et de complexation par transfert de charge (TCI) pour l'étude des fractions lourdes issues des traitements du charbon et du pétrole. Outre, les problèmes liés à la volatilité et à la solubilité des échantillons, ces techniques semblent mal adaptées au suivi des procédés compte tenu de la durée des protocoles analytiques. Une caractérisation complète, avec séparation chromatographique préparative, peut demander éventuellement plusieurs mois selon la nature des informations recherchées.

Pour suivre les procédés de valorisation, il n'est pas nécessaire de connaître tous les composés présents et il est plus utile de caractériser et de quantifier les structures majoritaires qui peuvent évoluer au cours de ces réactions. L'objectif habituellement recherché est la transformation des préasphaltènes (toluène insolubles) en asphaltènes puis en huiles. Cependant, la simple connaissance des pourcentages relatifs de chacune de ces fractions, déterminés par extraction aux solvants sélectifs, ne suffit pas pour suivre la transformation de ces produits dans la mesure où les dénominations employées (préasphaltènes - asphaltènes - huiles) ne correspondent pas à une évolution de structure mais à une différence de solubilité.

La chromatographie de perméation de gel (CPG) évite les deux écueils précédemment évoqués, liés aux difficultés de volatilité et de solubilité auxquels il convient d'ajouter, pour les résidus très lourds, la rétention irréversible sur les phases chromatographiques. Basée sur le critère du volume hydrodynamique des molécules, la CPG est une technique de choix pour une caractérisation rapide de nos produits lourds qui permet une analyse complète des huiles et des asphaltènes.

1. IDENTIFICATION DES STRUCTURES PAR CHROMATOGRAPHIE DE PERMEATION DE GEL OU D'EXCLUSION

1.1. Rappels

La chromatographie d'exclusion est fondée sur la rétention sélective des molécules de soluté en fonction de leur taille (ou volume hydrodynamique) sur un gel réticulé de porosité bien définie (Figure 41).

- les grosses molécules A ne peuvent pénétrer à l'intérieur des pores (exclusion)
- les petites molécules C dont le diamètre est très inférieur au diamètre moyen des pores peuvent pénétrer dans toute la partie perméable du gel
- entre ces deux cas limites, les autres molécules B pénètrent sélectivement dans le gel (perméation sélective).

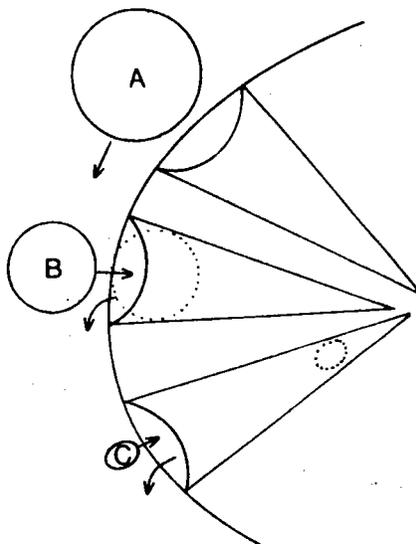


Figure 41

Mécanisme de séparation en CPG

En sortie de colonne, on observe trois pics dont les volumes de rétention servent à décrire le comportement des gels au cours de l'élution chromatographique (Figure 42).

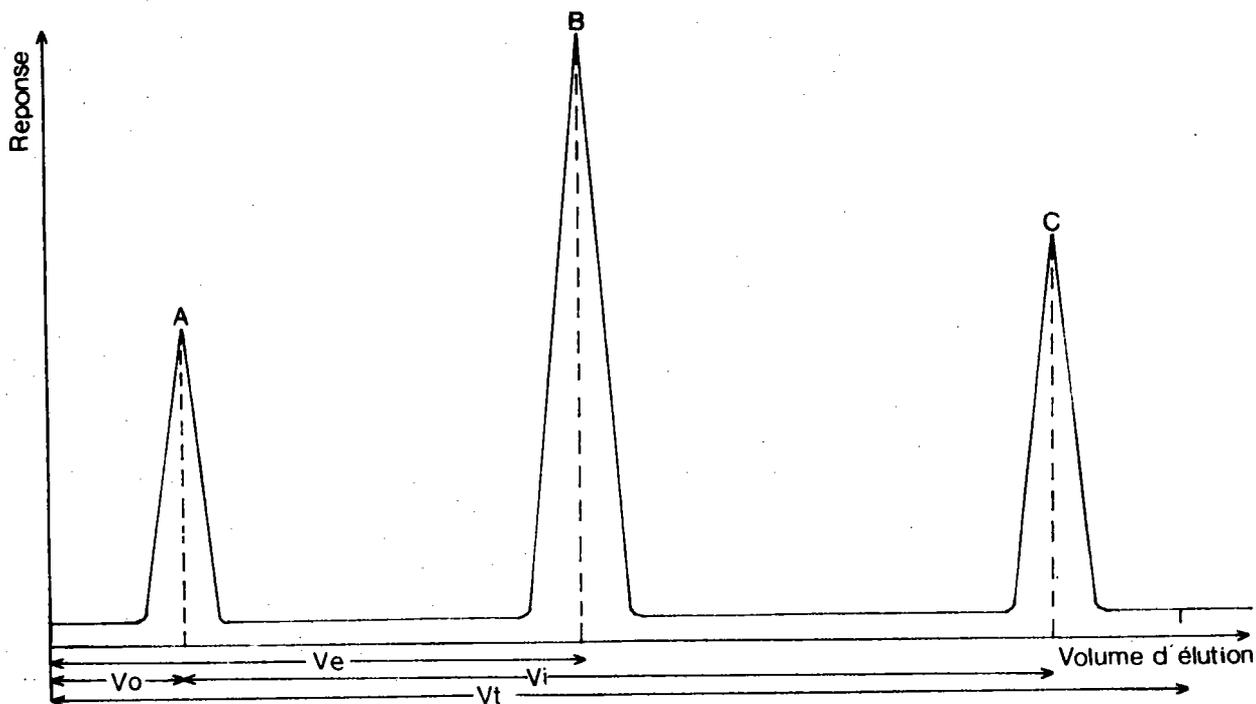


Figure 42

Schéma d'un chromatogramme CPG

Les substances qui d'une part ne sont pas totalement exclues, et d'autre part ne peuvent diffuser librement dans toutes les directions ont un volume d'élution V_e défini par la relation :

$$V_e = V_o + K_d.V_i$$

avec

V_o : volume interstitiel (ou volume d'exclusion)

V_i : volume interne des grains

K_d : coefficient de diffusion ⁽¹⁾ définit par $K_d = \frac{C_S}{C_M}$

C_S et C_M désignant respectivement les concentrations de la substance dans la phase stationnaire et dans la phase mobile.

La détermination du volume V_i étant délicate à effectuer, on préfère habituellement utiliser la constante K_{av} (available = accessible) définie par LAURENT et KILLANDER⁽²⁾ qui est indépendante de la géométrie de la colonne et du tassement du gel.

$$K_{av} = \frac{V_e - V_o}{V_t - V_o}$$

avec $V_t = V_o + V_i + V_m$

V_t = volume total

V_m = volume de la matrice du gel

La constante K_{av} est très facile à déterminer puisque V_t correspond au volume total compris entre les surfaces inférieure et supérieure de la masse de gel (volume de la colonne). V_e et V_o peuvent être connus d'après les courbes d'élution (Fig. 42).

L'efficacité de ces colonnes chromatographiques, dont dépend l'étalement des pics, est beaucoup plus faible que celle obtenue par chromatographie capillaire. Cette différence est liée au type d'élution, et à la longueur des colonnes (25 m pour la CC comparés aux 25 cm d'une colonne de CPG). Le nombre de plateaux théoriques pour une colonne de μ styragel est de l'ordre de 8000 contre 100 000 en CC.

L'obtention d'une bonne séparation n'est possible qu'après optimisation de toutes les conditions expérimentales.

1.2. Optimisation des conditions expérimentales (Annexe 10)

a) Choix des colonnes

Malgré l'apparition récente des gels d'acétate de polyvinyle (cf p. 34), nous avons utilisé des phases stationnaires de silice greffée en raison de leurs prix de revient (~ 3000 F pour une colonne μ styragel contre 4000 F pour une colonne d'acétate de polyvinyle) et de leur fiabilité.

Une fois le support choisi, il importe d'en déterminer la porosité qui doit correspondre aux volumes hydrodynamiques des composés à séparer. En tenant compte des données de la bibliographie⁽³⁾ nous avons choisi de travailler avec une colonne μ styragel de 500 Å et deux de 100 Å montées en série (les colonnes doivent être placées par ordre de porosité décroissante).

Pour améliorer la résolution de cette séparation, il est possible de rajouter plusieurs colonnes comme le préconisent PHILIP et Col. (3) (4 colonnes de 100 Å). Cependant, le temps d'analyse et la pression de l'éluant s'en trouvent fortement augmentés. Compte tenu de la géométrie de nos colonnes (\varnothing 7,8 mm - longueur 30 cm - volume d'exclusion 6 cm³/colonne) et du débit utilisé (1ml/mn), le montage retenu conduit à un temps d'analyse d'environ 45 mn.

b) Choix de l'éluant

L'existence simultanée d'entités plus ou moins complexes dans les résidus lourds et notamment dans les asphaltènes rend compte de la difficulté à trouver un éluant capable de dissoudre entièrement ces fractions et à éviter éventuellement les phénomènes de solvant (cf. p. 33).

De plus, l'éluant doit avoir certaines caractéristiques dont :

- une viscosité, et un effet sur le gonflement du gel tels que la pression limite de travail ne soit pas atteinte (138 bars pour les colonnes de 100 Å)
- un indice de réfraction et un coefficient d'absorption UV qui permettent la détection des composés par réfractométrie différentielle et spectroscopie ultra-violette.

Comme notre objectif n'est pas la détermination de masses molaires mais la séparation des échantillons par famille, nous avons choisi comme éluant le dichlorométhane qui présente les avantages suivants :

- Une faible viscosité (0,44 cp à 20°C - la plus faible des solvants habituellement utilisés : THF, chloroforme, toluène, trichloro-1,2,4 benzène) qui limite les montées en pression.
- Une polarité supérieure à celle du toluène qui facilite l'analyse des fractions asphaltènes.
- L'absence de doublets électroniques qui évite la formation de liaisons hydrogènes avec les composés phénoliques et facilite par conséquent leurs séparations (4).
- La possibilité de détecter les composés par spectroscopie UV contrairement au toluène.

Cependant, il convient de dégazer chaque matin ce solvant (15 mn aux ultra-sons) qui par sa volatilité favorise la formation de bulles d'air dans les colonnes.

c) Choix du débit

Dès que la porosité et le solvant ont été choisis, il convient d'ajuster le débit pour obtenir des pics les plus étroits possibles afin d'optimiser la séparation. L'étroitesse des pics est normalement exprimée en nombre de plateaux théoriques par unité de longueur. En CPG, ce nombre augmente quand le débit diminue.

Cependant, ce débit doit être tel que la pression créée dans le circuit ne soit pas trop élevée (faible débit), et que le temps d'analyse ne soit pas trop long (fort débit).

Après avoir testé plusieurs débits, compris entre 0,5 et 3 ml/mn, nous avons retenu la valeur de 1 ml/mn.

d) Choix de la détection

Nous avons utilisé un système à double détection :

- la réfractométrie différentielle (RD) dont la réponse peut être reliée à la quantité de matière traversant le détecteur
- la spectroscopie ultra-violette, très sensible aux composés aromatiques (λ 254 nm).

Nous avons également testé le détecteur spectral LKB. Cependant, dans ce cas, celui-ci est mal adapté à la caractérisation de nos fractions compte tenu de la faible résolution des colonnes de CPG.

e) Choix du volume d'injection et de la concentration

La concentration de l'échantillon n'est limitée que par sa solubilité dans le solvant considéré.

Comme la réponse du détecteur est fonction de la concentration il est évident que plus la concentration est forte, plus le volume d'injection nécessaire pour obtenir une réponse du détecteur est faible.

Cependant, cette concentration, doit être suffisamment faible pour éviter la saturation des détecteurs et suffisamment forte pour obtenir une ligne de base stable indispensable pour une étude quantitative.

Dans le cas d'une détection par spectroscopie UV, nous avons choisi une concentration de 2% et un volume d'injection de 10 μ l.

Dans le cas d'une détection par réfractométrie différentielle, ces valeurs ont été portées respectivement à 4% et 20 μ l pour éliminer les problèmes de stabilité de ligne de base liés aux différences de température.

1.3. Identification des structures

1.3.1. Etalonnage

L'identification des structures peut s'effectuer de façon classique en étalonnant nos chromatogrammes à l'aide de substances de référence.

Cependant, cet étalonnage présente deux inconvénients :

- l'absence d'étalons ayant des temps de rétention relativement faibles et correspondant à des structures de types asphalténiques
- un comportement différent de l'étalon selon qu'il se trouve seul ou en présence d'un mélange complexe (effet de matrice)

Pour étudier ces effets de matrice, nous avons utilisé comme référence les fractions séparées par SESC préparative dont les compositions chimiques ont été définies précédemment par chromatographies capillaire et TCI.

Quelle que soit la méthode d'étalonnage utilisée, la comparaison n'est possible que si les résultats sont très reproductibles. Or, les variations de température et l'utilisation d'une pompe à débit supposé constant entraîne une incertitude quant à la mesure des temps de rétention.

Pour minimiser ces erreurs, il est possible d'utiliser la constante K_{av} . Cependant, celle-ci ne tient pas compte du vieillissement de la colonne due au bouchage progressif de ses pores. Ce vieillissement se traduit par un rétrécissement du chromatogramme en raison de l'élution plus rapide des petites molécules (ce vieillissement a été observé au bout d'un an d'utilisation).

Pour tenir compte de cet effet, nous avons remplacé, dans la constante K_{av} , le paramètre géométrique V_T par le volume d'élution V_1 de l' α naphтол qui s'est avéré être le composé le plus retenu de tous les étalons étudiés.

Pour chaque étalon, nous avons alors déterminé un indice de rétention K définit de la façon suivante :

$$K = \frac{V_e - V_o}{V_1 - V_o}$$

avec V_e = Volume d'élution de la substance étudiée

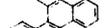
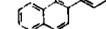
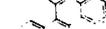
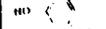
V_o = Volume d'exclusion (Volume déterminé par l'exclusion d'un polystyrène de masse 15 000)

V_1 = Volume d'élution de l' α naphтол

Le tableau 35 rassemble les indices de rétention K des étalons étudiés en indiquant pour chacun d'entre eux la valeur V_1/V_o correspondant au rapport du volume d'élution de l' α naphтол au volume d'exclusion.

SUBSTANCE DE REFERENCE	K	$\frac{V_1}{V_o}$	R_X
	0,49	2,02	0,87
	0,51	2	0,92
	0,52	2,01	0,83
	0,58	2	0,84
	0,59	2,01	0,75
	0,62	2,02	0,75
	0,63	2,01	0,74
	0,63	2	0,72
	0,65	2,04	0,71
	0,66	2,09	0,73
	0,68	2,02	0,69
	0,68	1,96	0,70

SUBSTANCE DE REFERENCE	K	$\frac{V_1}{V_o}$	R_X
	0,69	2,12	0,68
	0,69	2,03	0,69
	0,70	2,01	0,67
	0,70	2,07	0,65
	0,70	1,99	0,70
	0,70	2,01	0,65
	0,70	2,01	0,66
	0,70	2,02	0,62
	0,71	1,98	0,61
	0,71	2	0,64
	0,71	2,01	0,63
	0,71	2,01	0,69

SUBSTANCE DE REFERENCE	K	$\frac{V_1}{V_0}$	R_X
	0,72	2	0,62
	0,72	1,98	0,61
	0,72	2	0,65
	0,73	2,01	0,63
	0,73	2,03	0,63
	0,73	2,04	0,64
	0,73	2,02	0,66
	0,73	1,99	0,69
	0,74	2	0,65
	0,74	2	0,63
	0,74	1,98	0,62
	0,74	2,03	0,64
	0,74	2,01	0,63
	0,75	2	0,64
	0,75	2,01	0,59
	0,75	2	0,66
	0,75	1,98	0,59
	0,75	2,02	0,55
	0,76	2,02	0,58
	0,76	2,02	0,60
	0,77	2,05	0,60
	0,77	2,01	0,62
	0,77	2,01	0,63

SUBSTANCE DE REFERENCE	K	$\frac{V_1}{V_0}$	R_X
	0,78	2	0,55
	0,78	1,98	0,58
	0,78	1,98	0,60
	0,78	2	0,6
	0,78	2	0,62
	0,78	2,01	0,63
	0,78	2,02	0,60
	0,78	2,03	0,59
	0,79	2,02	0,58
	0,80	2,02	0,60
	0,80	2,11	0,63
	0,80	2,01	0,61
	0,81	2,02	0,58
	0,83	2,02	0,61
	0,84	2	0,57
	0,85	2,03	0,60
	0,86	2	0,54
	0,92	2,01	0,58
	0,93	2,01	0,52
	0,94	2	0,55
	0,95	2,08	0,60
	1	2,03	0,63

TABLEAU 35

On constate que l'élution se fait effectivement en fonction de la géométrie de la molécule. L'ordre d'élution semble être :

- Composés aromatiques semihydrogénés
- Composés aromatiques alcoylés
- Composés aromatiques non alcoylés

Les structures polaires hydroxylées sont éluées en fin de chromatographie dans la mesure où les alcoylations ne désactivent pas les groupements hydroxylés par effets électroniques ou d'encombrements stériques. On remarquera également, avec le dichlorométhane, l'effet "péri condensé" qui se traduit par l'élution des faibles masses avant les fortes masses (ex. : pyrène, benzopyrène, benzo [ghi] pérylène).

La valeur moyenne du rapport $\frac{V_i}{V_0}$ est de 2.01. Cette valeur sera utilisée ultérieurement pour la détermination du volume de rétention de l' α naphtol en vue de :

- l'analyse quantitative par réfractométrie différentielle qui ayant une moins bonne résolution que la spectroscopie UV, pose par conséquent quelques problèmes pour le découpage de nos chromatogrammes
- tester le vieillissement de nos colonnes

Nous avons également étalonné nos chromatogrammes à l'aide de fractions obtenues par SESC sur alumine et silice à partir des fractions huiles et asphaltènes respectivement des goudrons HLN et HGD. Ces fractions, dont la composition chimique a été en partie déterminée par chromatographie capillaire et TCI, ont été étudiées en présence d' α naphtol et de polystyrène de masse 15000. Les chromatogrammes obtenus par détection spectroscopique UV sont représentés Figures 43 à 46.

La répartition structurale est représentée à l'aide des hachures:

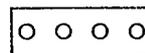
Aromatiques condensés



Aromatiques non alcoylés



Aromatiques alcoylés



Asphaltènes



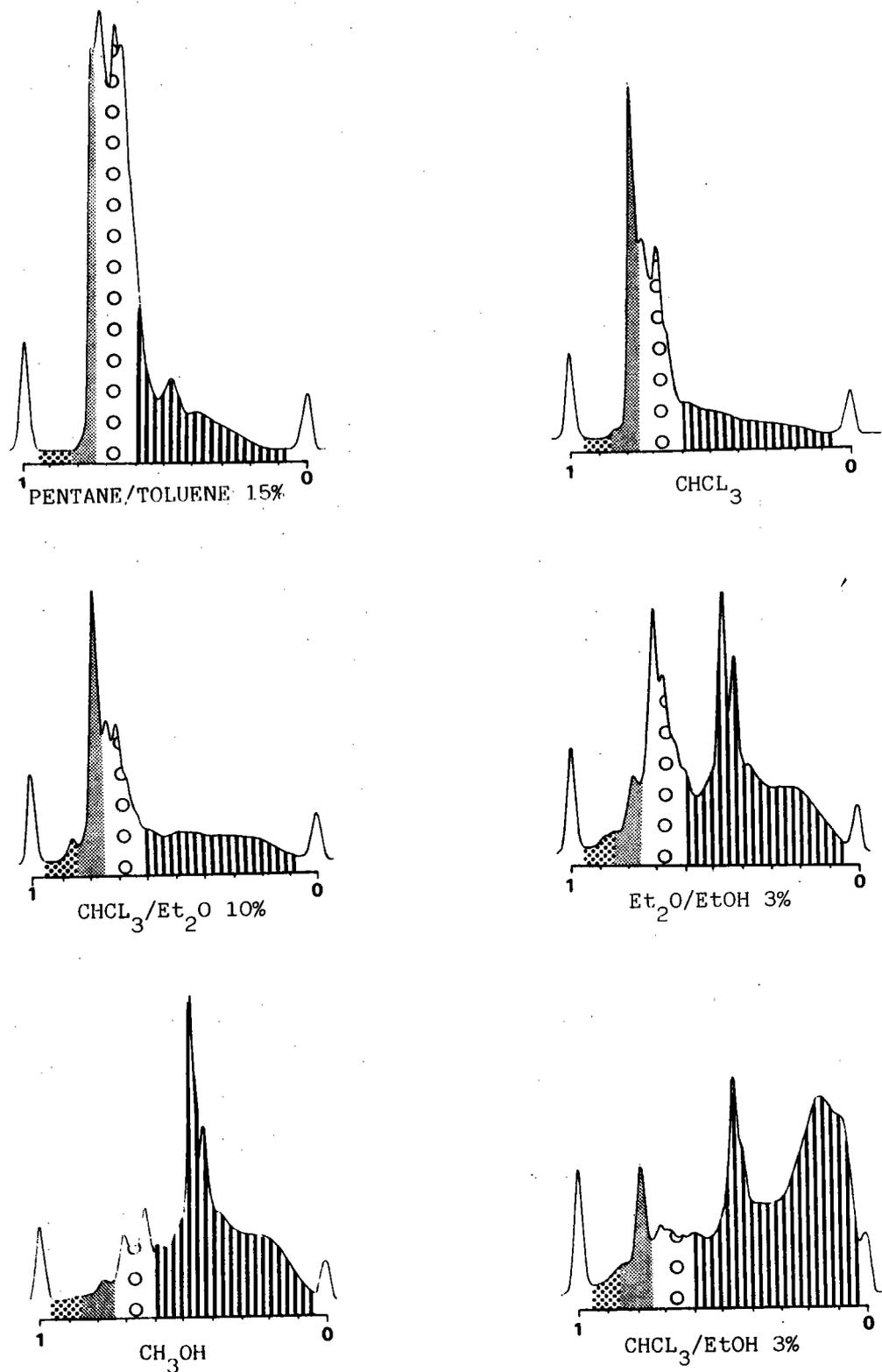


Figure 43

CPG des fractions obtenues après séparation sur alumine

- Huiles du goudron HLN -

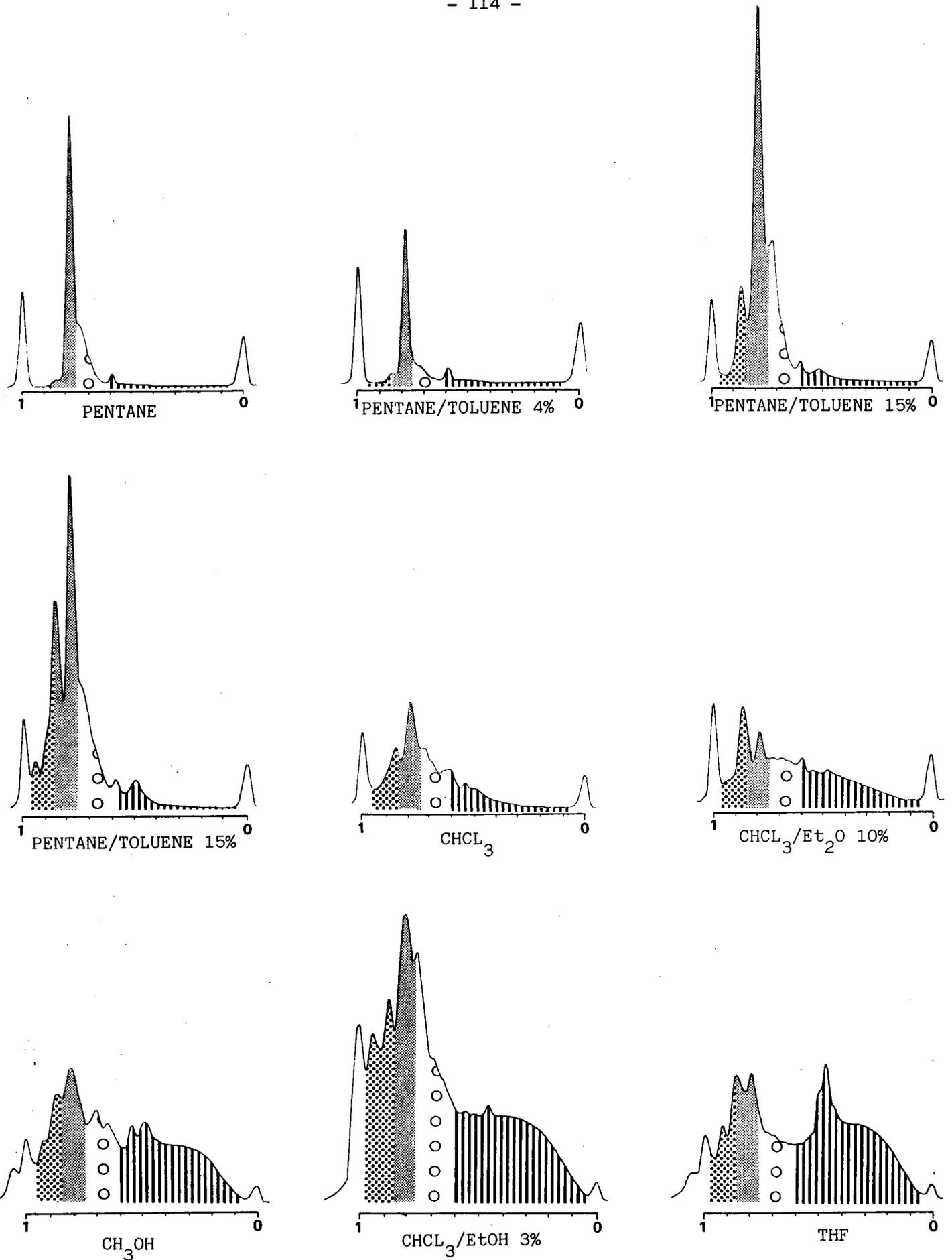


Figure 44

CPG des fractions obtenues après séparation sur alumine

- Huiles du goudron HGD -

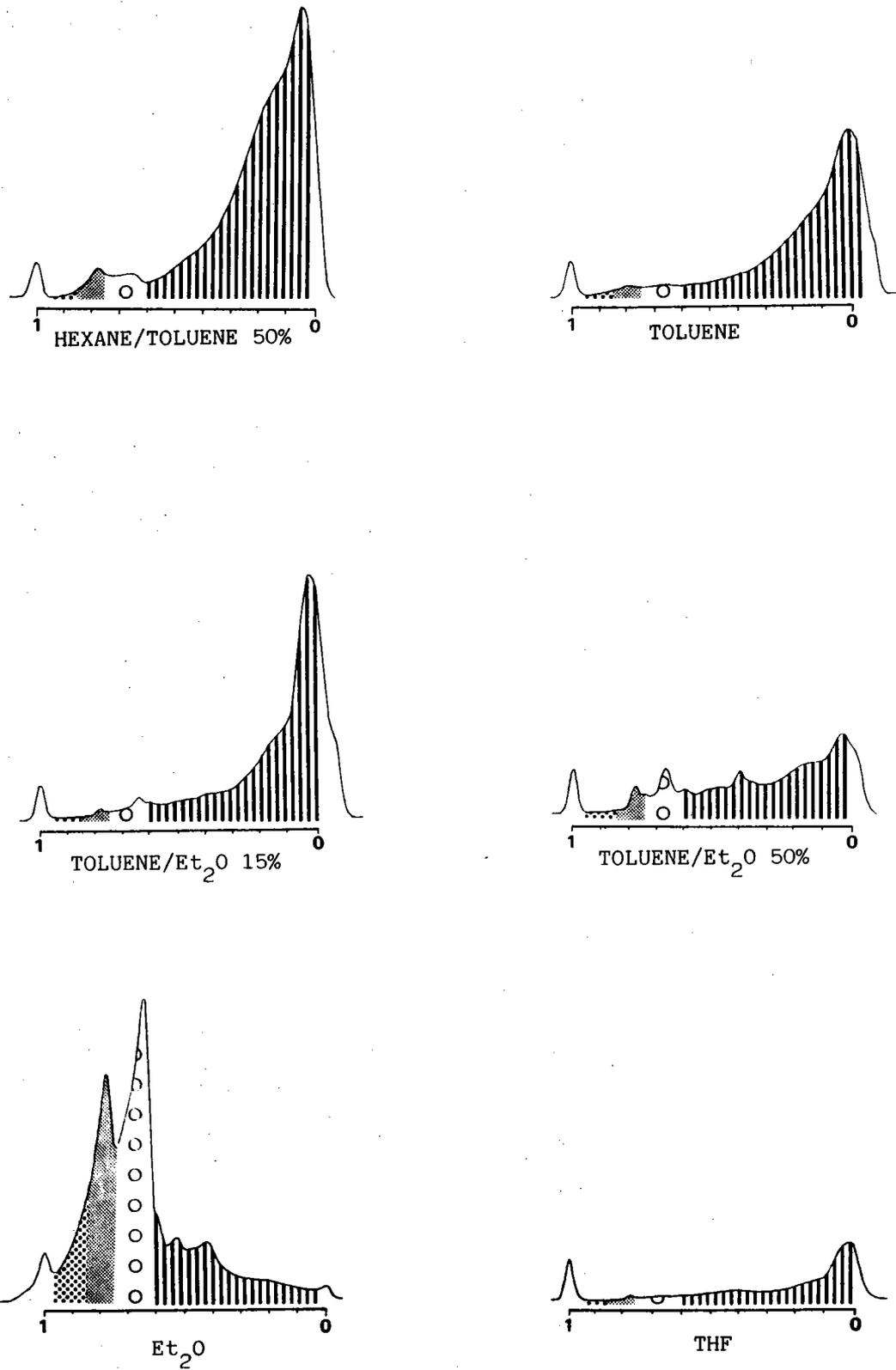


Figure 45

CPG des fractions obtenues après séparation sur silice
- Asphaltènes du goudron HLN -

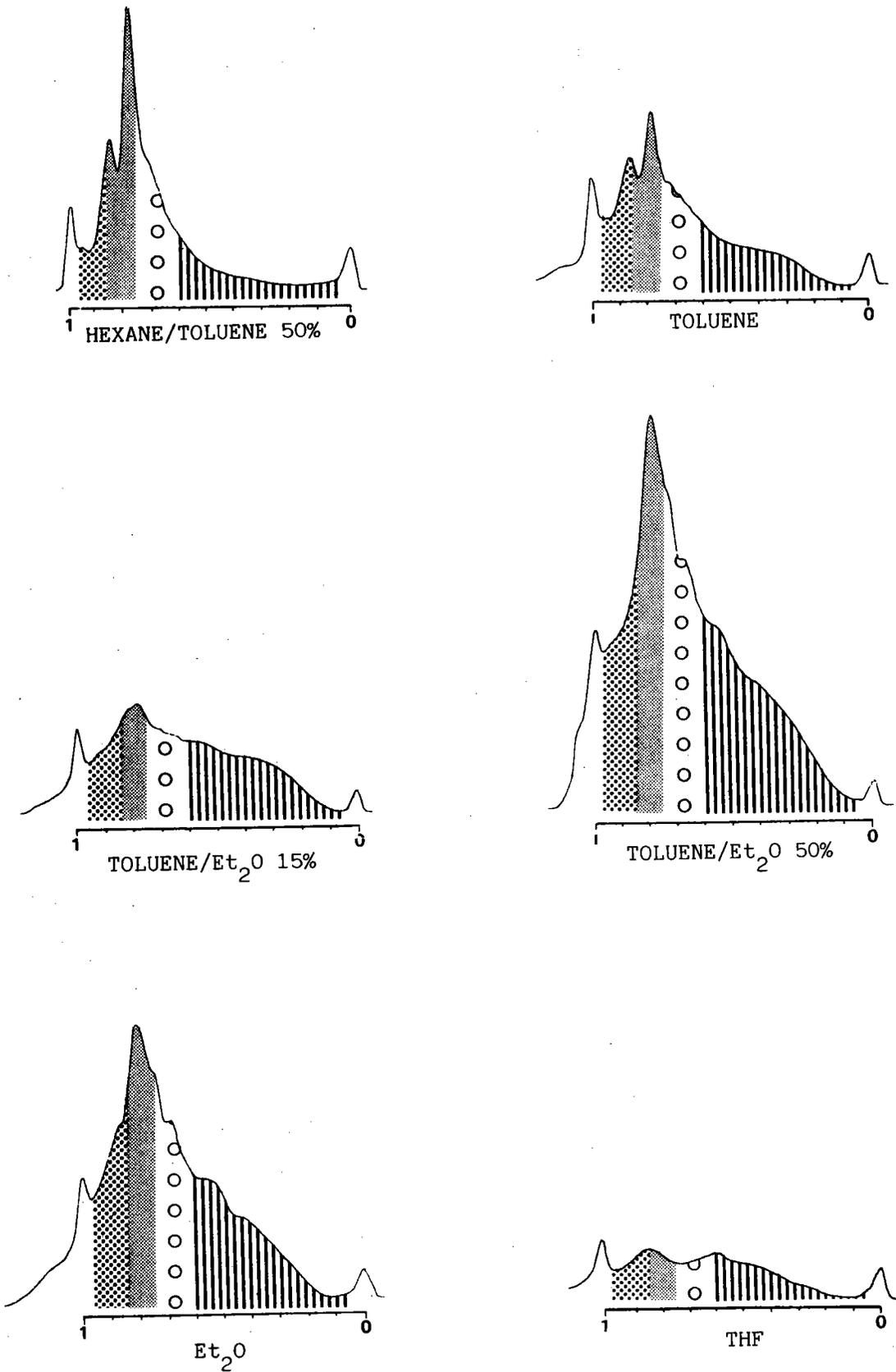


Figure 46

CPG des fractions obtenues après séparation sur silice
- Asphaltènes du goudron HGD -

DISCUSSION DES RESULTATS

En comparant les chromatogrammes obtenus avec le tableau 33, on obtient la répartition structurale suivante :

* $1 \leq K \leq 0,82$ Structures péricondensées

Composés élués du pentane -toluène 4% au chloroforme dans le cas du goudron HGD et pratiquement inexistant dans le cas du goudron HLN

* $0,82 \leq K \leq 0,75$ Structures aromatiques peu alcoylées

On remarque la différence d'alcoylation entre les fractions obtenues à partir du goudron HLN et HGD. Ce dernier a essentiellement une structure aromatique peu alcoylée (la majorité des pics se situent dans cette zone).

* $0,75 \leq K \leq 0,6$ Structures aromatiques alcoylées

Ces structures sont caractéristiques du goudron HLN, en particulier de la fraction éluee au mélange Et_2O -EtOH 3% qui correspond, d'après le Tableau 33, à des aromatiques de quatre à sept noyaux.

* $0,6 \leq K \leq 0$ Structures asphalténiques

Elles n'ont pu être identifiées par chromatographie capillaire et TCI. Cependant, on remarquera dans les deux cas l'apparition des composés phénoliques (structures probablement très complexes) détectés par IR entre 0,4 et 0,5, et des composés azotés, détectés par analyse centésimale entre 0,75 et 0,85.

L'examen en CPG des fractions obtenues après séparation des asphaltènes sur colonne de silice montre sans ambiguïté la différence structurale des deux échantillons étudiés. Dans le cas du goudron HLN, on obtient des structures asphalténiques (élution au volume d'exclusion) caractéristiques des échantillons pétroliers alors que le goudron HGD est constitué essentiellement de composés polyaromatiques appartenant normalement à la fraction huile (fraction éluee au mélange hexane-toluène 50%)^(5,6).

Pour caractériser nos pics nous avons également utilisé le détecteur spectral LKB afin de reconstituer les spectres UV des produits séparés. Nous donnons Figure 47 un exemple de cette technique appliquée à la fraction éluée au mélange pentane-toluène 15 % sur colonne d'alumine (huile) du goudron HGD.

Cependant, les spectres obtenus sont difficilement interprétables en raison du nombre de produits constituant chacun des pics.

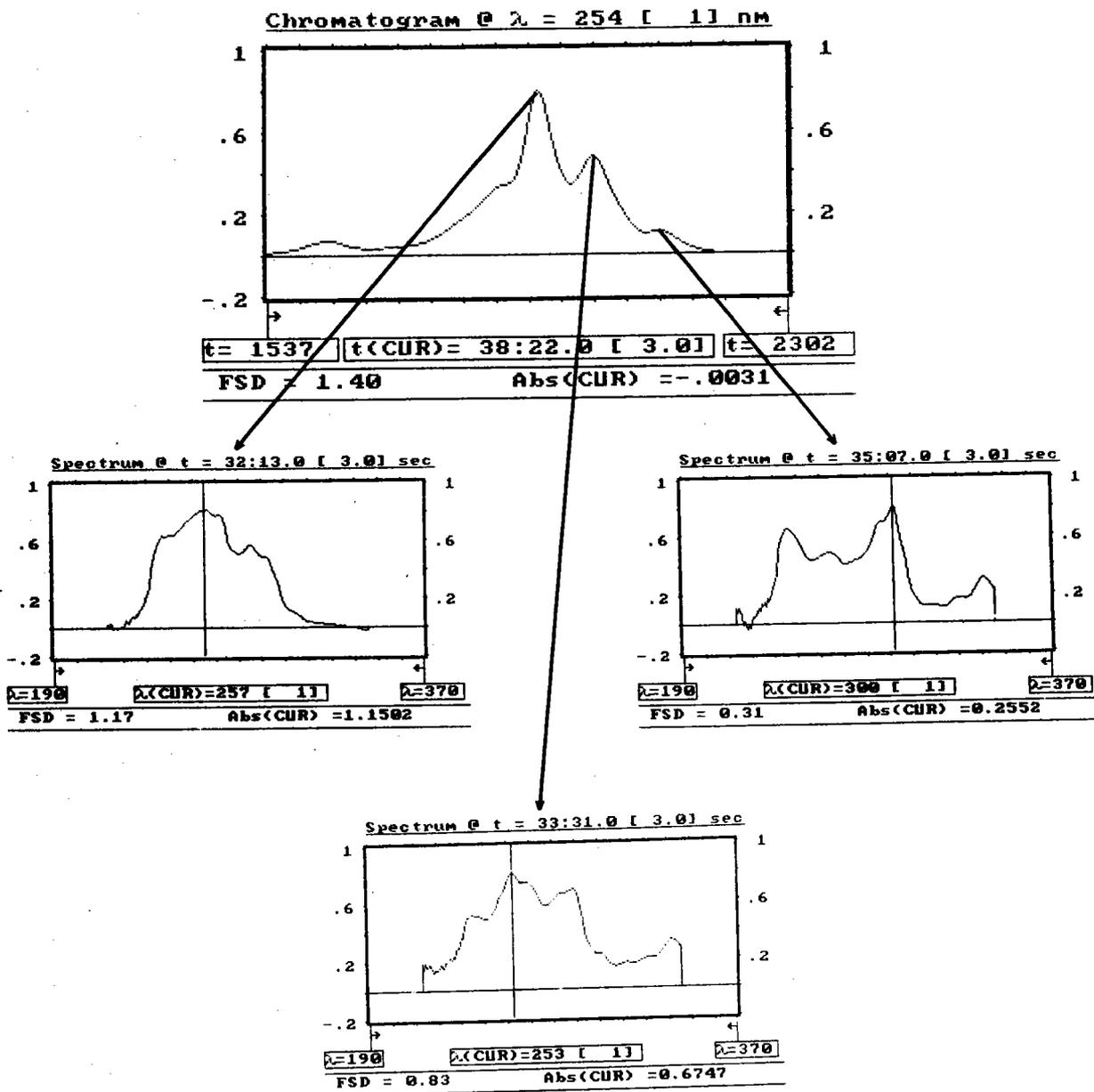


Figure 47

Détection à l'aide du détecteur spectral
à barrettes de diodes

1.3.2. Exemples d'application

Pour avoir une vue d'ensemble de nos échantillons nous avons appliqué la CPG aux fractions huiles et asphaltènes globales séparées par extraction aux solvants sélectifs. Les chromatogrammes obtenus après détection par spectroscopie UV (254 nm) sont rassemblés sur les Figure 48 et 49.

On constate que cette technique chromatographique permet la comparaison rapide de divers échantillons en indiquant pour chacun d'entre eux leur caractère aromatique et asphalténique.

Ainsi, dans le cas des huiles (Figure 48), les goudrons d'origine pétrolière (HLN et HLG) se différencient du goudron HGD par l'élution plus importante de composés ayant un indice de rétention compris entre 0,6 et 0,75 et par la présence de structures asphalténiques ($0,6 \geq K \geq 0,1$).

Le goudron HGD et le brai HT présentent une grande similitude si ce n'est une plus forte teneur en composés péricondensés dans le second cas ($1 \geq K \geq 0,82$).

Pour sa part, le brai BT contient peu de structures péricondensées mais une forte teneur en composés aromatiques alcoylés qui s'explique aisément par les traitements auxquels a été soumis cet échantillon.

Dans le cas des asphaltènes (fraction hexane insoluble-toluène soluble) on distingue immédiatement les produits d'origine pétrolière (HLN-HLG) par leur élution au volume d'exclusion (Figure 49).

Par ailleurs, les comparaisons des chromatogrammes obtenus à partir des échantillons huiles et asphaltènes des goudrons HLN et HLG (Figure 50) illustre la bonne séparation que nous avons obtenue par extraction aux solvants sélectifs (extraction par ultra-sons) et rejoint les conclusions émises précédemment quant à la structure de ces fractions (cf p. 69).

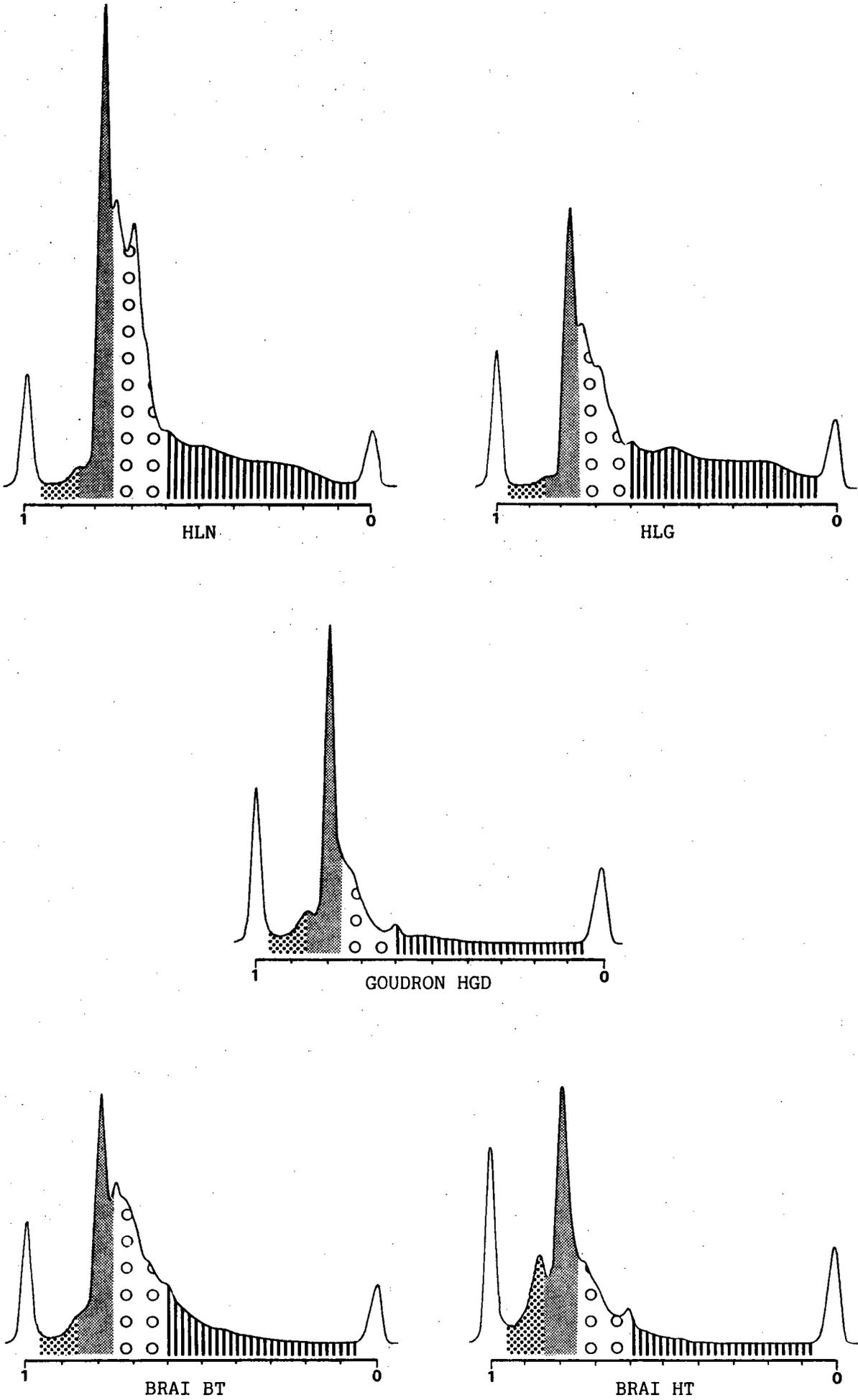


Figure 48

CPG des fractions huiles

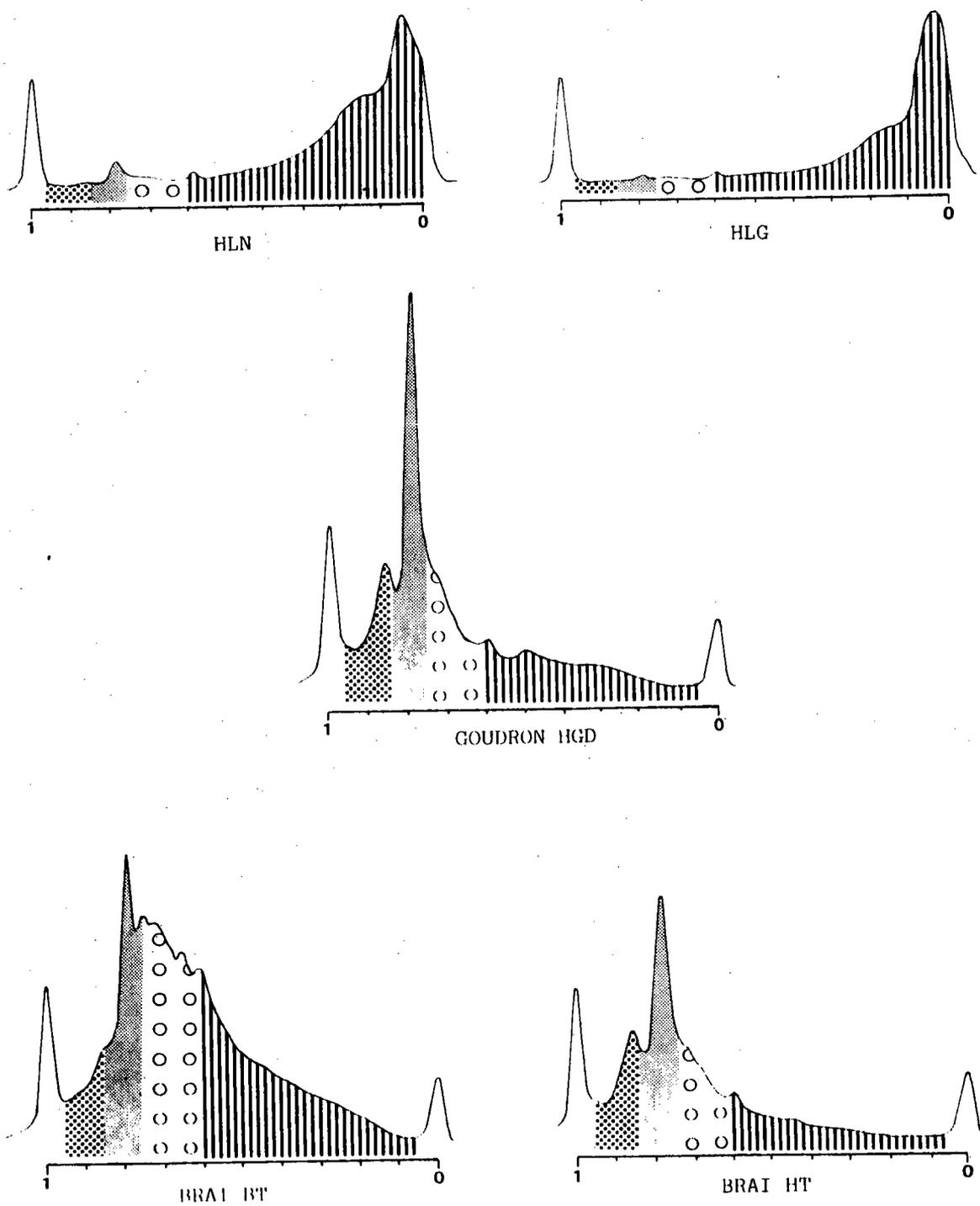


Figure 49
CPG des fractions asphaltènes.

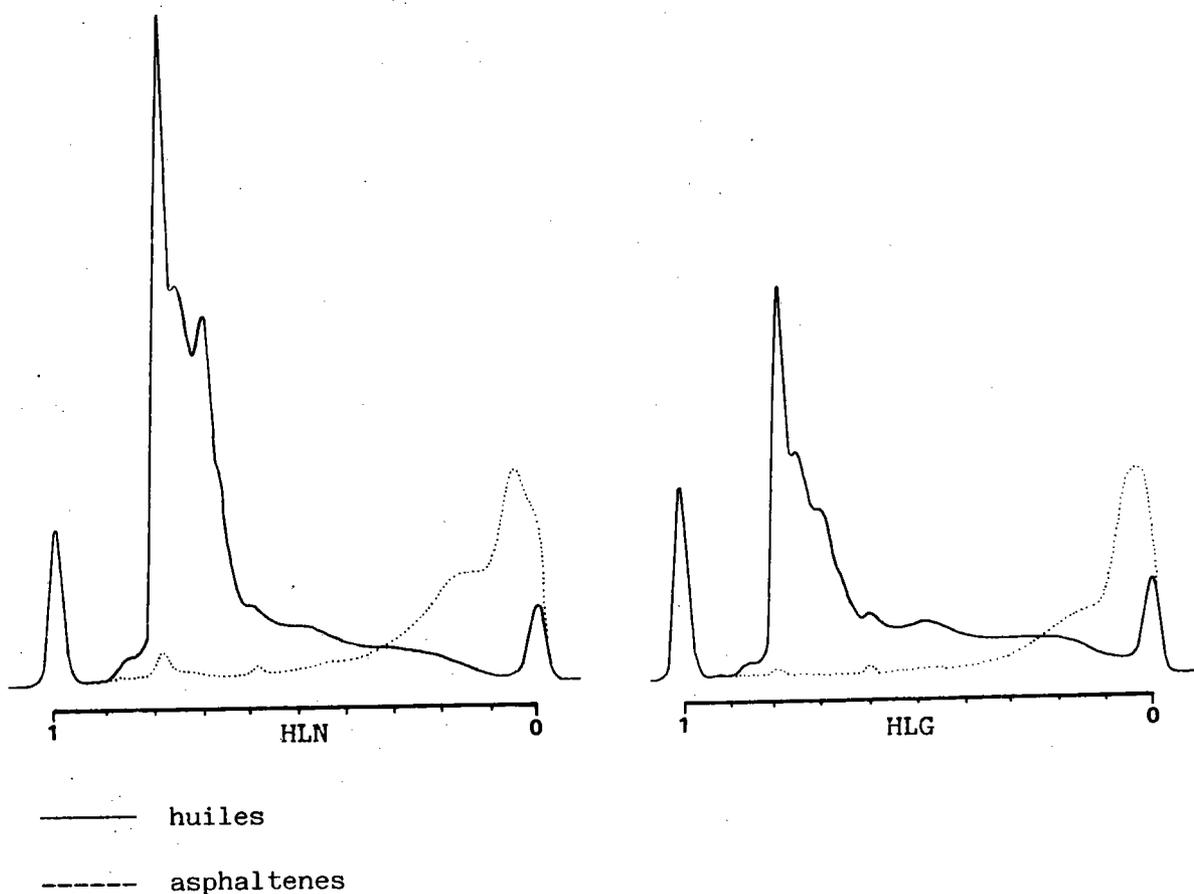


Figure 50
Comparaison des fractions huiles et asphaltènes des goudrons
HLN et HLG

A ce stade, il convient de remarquer l'ambiguïté du concept "asphaltène". Ce terme peut être pris au sens structural "macromolécule" ou correspondre à un caractère de solubilité (hexane insoluble -toluène soluble). Dans le premier cas, on peut également nuancer ce qualificatif en distinguant les composés élués au volume d'exclusion (HLN, HLG - Figure 49) des structures dites asphalténiques et ayant un indice de rétention compris entre 0,1 et 0,6 (HLN, HLG - Figure 48).

Les chromatogrammes des fractions asphaltènes du goudron HGD et du brai HT sont similaires à ceux obtenus à partir des fractions huiles avec l'apparition cependant de structures à proprement parler asphalténiques.

Toutefois, il faut signaler que ces structures sont plus importantes qu'il n'y paraît en raison de la détection utilisée (spectroscopie UV).

Lors de l'étude quantitative, la réfractométrie différentielle révélera en effet une quantité beaucoup plus importante de ces produits.

Dans le cas du brai BT, on constate une fois de plus que cet échantillon n'a pas subi de réaction de craquage secondaire d'où la présence importante de structures alcoylées et asphalténiques.

De manière générale, ces chromatogrammes illustrent la forte teneur de ces échantillons en composés aromatiques qui devraient appartenir normalement à la fraction huile (cf p. 69).

2. ESTIMATION QUANTITATIVE DES STRUCTURES

Pour caractériser nos échantillons, il est nécessaire d'avoir une estimation pondérale des diverses structures présentes.

Cette estimation est très difficile à obtenir par l'utilisation des intégrateurs classiques qui nécessitent une bonne résolution pour différencier les pics.

Compte tenu de ces difficultés, nous avons couplé notre chromatographe à un microordinateur pour réaliser l'analyse quantitative de nos produits.

Etalonnage

L'estimation quantitative nécessite dans un premier temps le choix d'un détecteur dont la réponse soit proportionnelle à la quantité de produit injectée. L'utilisation d'un spectrophotomètre UV ne remplit pas ces conditions en raison de l'absorption très variable des différents composés aromatiques pour une longueur d'onde donnée.

Par analogie avec les travaux effectués sur les polymères⁽⁷⁾, nous avons choisi une détection par réfractométrie différentielle dont la réponse est habituellement utilisée pour déterminer la distribution des masses moléculaires.

Cependant, la sensibilité de ce détecteur varie au cours de l'élution pour un échantillon hétérogène (cas des asphaltènes d'origine charbonnière), ce qui conduit à des erreurs importantes sur les pourcentages relatifs des diverses familles. Selon BRULE⁽⁸⁾ ces différences de réponses seraient dues à :

- à l'influence de la couleur de ces produits
- à l'adsorption irréversible des "grosses" molécules
- à l'équilibre de dissociation entre micelles (cas des asphaltènes pétroliers)

Pour pallier ces difficultés, nous avons normé toutes nos substances de référence par rapport à un étalon interne afin de relier les coefficients de réponse aux indices de rétention. Cet étalon doit pouvoir se différencier facilement des autres composés afin de faciliter le découpage du chromatogramme. Pour remplir ce rôle, nous avons choisi un polystyrène de masse 15000, qui s'élue au volume d'exclusion et n'interfère pas, dans la majorité des cas, avec les autres composés (cas des huiles et asphaltènes d'origine charbonnière Figures 48 et 49).

Ces coefficients de réponse sont déterminés en injectant un mélange étalon et de produit en quantité connue, et en mesurant les aires obtenues. On obtient alors la relation :

$$R_X = \frac{Q_X}{Q_E} \cdot \frac{A_E}{A_X}$$

- avec Q_X : Quantité de produit X
 Q_E : Quantité d'étalon interne
 A_X : Aire du pic du produit X
 A_E : Aire de l'étalon interne

Nous avons calculé pour toutes nos substances de référence ces coefficients de réponse que nous avons portés dans le Tableau 35. L'estimation quantitative de ces produits, présents dans un mélange, est donnée par les formules suivantes :

$$Q_X = R_X \cdot \frac{A_X}{A_E} \cdot Q_E$$

et

$$\% \text{ de } X = \frac{Q_X}{Q_T} \cdot 100$$

avec Q_T : quantité totale de l'échantillon

On constate que ces coefficients de réponse diminuent légèrement au cours de l'élution ($R_X \approx 0,90$ pour $K = 0,5$ et $R_X \approx 0,6$ pour $K = 1$).

Cependant, ceux-ci ne permettent pas d'analyser les structures asphalténiques ($0 \leq K \leq 0,6$) en raison du manque d'étalons dans ce domaine.

Pour calibrer l'ensemble de nos chromatogrammes, nous avons séparé par CPG préparative les fractions toluène-soluble des brais haute et basse température que nous avons ensuite étudiées par CPG analytique.

La séparation de ces échantillons (3g) a été effectuée sur une colonne μ styragel de 10^3 \AA (\emptyset int. 5 cm - longueur 120 cm) avec élution au toluène. Les fractions, recueillies tous les 100 ml ont été séchées puis injectées avec l'étalon de masse 15000 afin de déterminer leurs coefficients de réponse.

Nous avons choisi ces fractions (huiles + asphaltènes des brais HT et BT) afin d'obtenir des étalons les plus représentatifs possibles des produits recueillis après réaction de solvolysé, la conversion de ces réactions (menées sur les brais HT et BT) étant déterminée par les pourcentages d'insoluble toluène.

Connaissant les coefficients de réponse et les indices de rétention correspondant (Maximum du Pic) on peut alors tracer une courbe qui servira à corriger les aires mesurées (Figure 51).

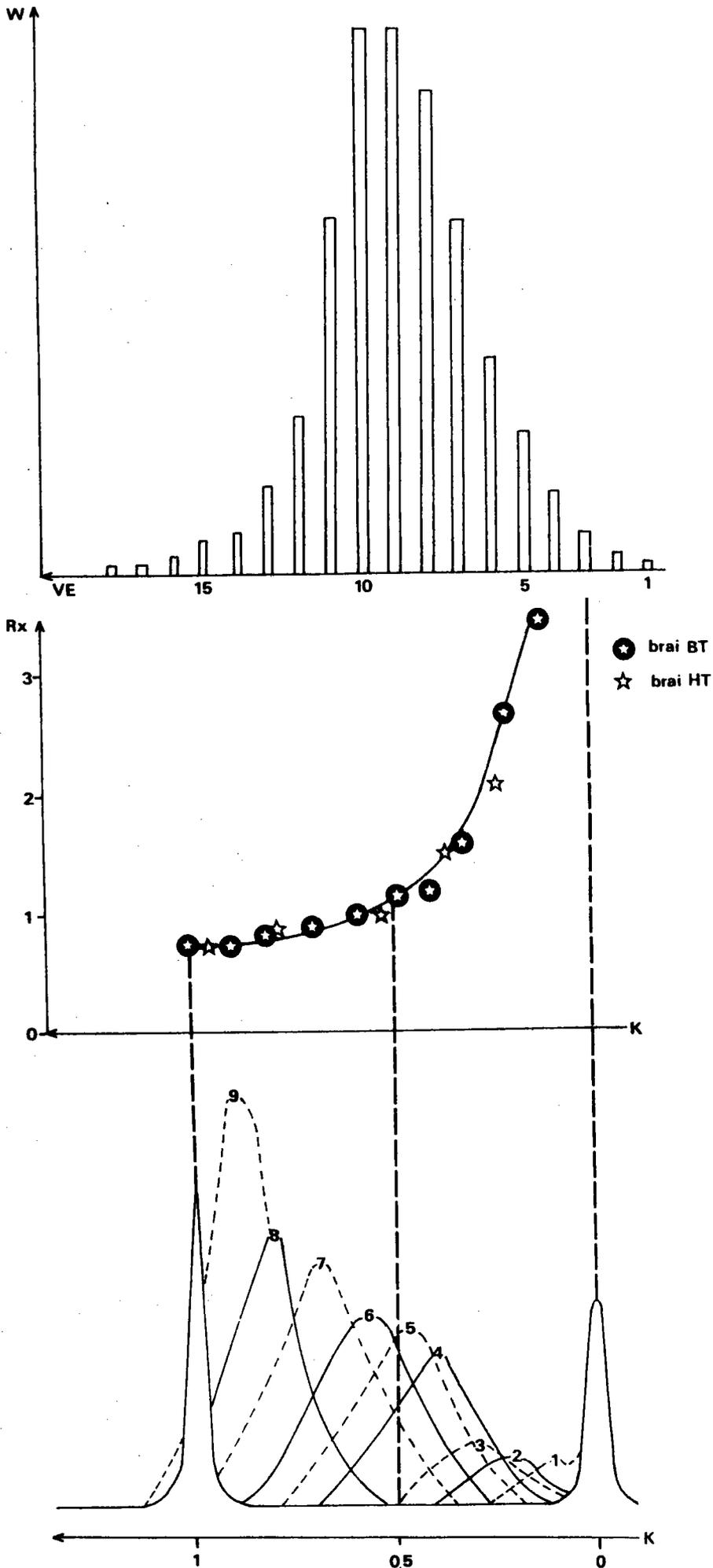


Figure 51
Courbes des coefficients de réponse
du brai BT (et HT)

On constate que les coefficients de réponse obtenus à partir des deux échantillons BT et HT se situent approximativement sur une même courbe dont l'équation, déterminée par la méthode des moindres carrés est de la forme :

$$R_X = 0,5041.K^{-0,7844}$$

avec un coefficient de corrélation de : 0,979
une erreur standard de : 0,09
un écart moyen de : 0,08

Toutefois, cette équation n'est applicable qu'aux échantillons de même origine (goudrons et brais de pyrolyse).

Selon BRULE⁽⁸⁾, il apparaît clairement que chaque échantillon nécessite un étalonnage préalable (cas des asphaltènes pétroliers). Pour notre part, nous avons déterminé une seule courbe d'étalonnage en raison de la proximité des points obtenus (Figure 51).

Il semblerait par comparaison avec les résultats de BRULE, que cette courbe se déplace selon l'axe des X en fonction :

- de la teneur en asphaltène.
- de la conformation de ces asphaltènes.

3. TRAITEMENT INFORMATISE DES DONNEES

Le calcul des aires, ainsi que la détermination des bilans pondéraux des différentes familles (corrigés selon la courbe d'étalonnage) nécessitent le couplage à un microordinateur en raison du grand nombre de calculs à effectuer. Cette informatisation a été réalisée en deux temps :

- acquisition des données
- traitement de ces données et obtention des résultats.

Les modules composant notre système informatique sont les suivants :

- Une unité centrale COMODORE de 64 K octets dont 46 sont adressables
- Un lecteur de disquette pour la sauvegarde des données
- Un écran de contrôle
- Un multimètre digital permettant de transformer les signaux analogiques en signaux digitaux
- Une interface IEE permettant le couplage du microordinateur au multimètre
- Une imprimante graphique pour tracer les chromatogrammes et imprimer les résultats.

3.1. Acquisition des données

Pour transformer les signaux analogiques (différences de potentiel) fournis par le réfractomètre différentiel en signaux digitaux nécessaires pour l'utilisation de microordinateurs, nous avons placé entre ces deux appareils un multimètre digital (Hewlett Packard 3478 A). La réception des impulsions au niveau de notre ordinateur a été réalisée à l'aide d'une interface IEEE.

Le programme d'acquisition est réalisé en langage basique 2.0. L'apparition des pics étant relativement lente (contrairement à la chromatographie capillaire) il s'est avéré qu'une prise de données toutes les 1,5 secondes était largement suffisante.

Cependant, cette vitesse d'acquisition est encore trop rapide pour permettre la transmission des données sur l'unité de disquette au fur et à mesure de l'analyse. En effet, le système utilisé ne permet pas d'entrer et de transmettre simultanément ces informations sans risquer de décaler le temps fourni par l'horloge interne de notre ordinateur (décalage de 2 secondes par minute mesurée au chronomètre).

Pour pallier cette difficulté, nous gardons toutes ces données au sein du microordinateur en créant un tableau 2 x 1200, que nous transmettons en fin d'analyse à l'unité de disquette. Cette valeur de 1200 correspond au nombre de points nécessaires pour couvrir les 45 mn d'analyse (15 mn d'attente avant l'élution de la référence de masse 15000 et 30 mn de prise de données).

Afin de limiter l'emplacement mémoire, nous rentrons le temps sous forme d'entiers correspondants à la différence entre la valeur fournie par l'horloge interne et celle calculée par incrémentation ($T_{\text{calculé}} = 1,5 \cdot I$). Au cours du traitement, ce temps est recalculé par la même technique d'incrémentation facilitée par le stockage séquentiel des données.

Compte tenu de ces caractéristiques, le programme occupe une zone mémoire de 28 K octets. L'organigramme est représenté Figure 52 et le listing est porté en annexe 10.

3.2. Traitement des données

Ce programme a comme objectif principal l'intégration par zones de nos chromatogrammes. Les limites de ces zones, correspondant aux diverses familles de composés, sont définies par le déplacement d'un curseur qui donne en même temps la valeur de l'indice de rétention (cf p.109).

Le chromatogramme est visualisé sur l'écran de contrôle au fur et à mesure de la lecture des données, à l'aide d'un sous-programme en langage machine qui accélère cette opération et permet l'accès à la haute résolution.

L'intégration, réalisée par la méthode des trapèzes, est automatiquement effectuée dans le cas du pic correspondant à la référence de masse 15000 après la reconnaissance de son maximum fixé par l'opérateur (positionnement approximatif du curseur puis recherche automatique du maximum).

Ce programme d'intégration et de visualisation (haute résolution) utilise toute la mémoire disponible de l'ordinateur ce qui nécessite une sauvegarde des données (stockage sur disque) en fin de traitement. Ces données sont reprises par la suite dans un 3^e programme pour tracer sur imprimante graphique les chromatogrammes corrigés et les tableaux de résultats.

L'organigramme de la Figure 53 résume l'ensemble du traitement et de la visualisation. Les listings sont portés en Annexe 10.

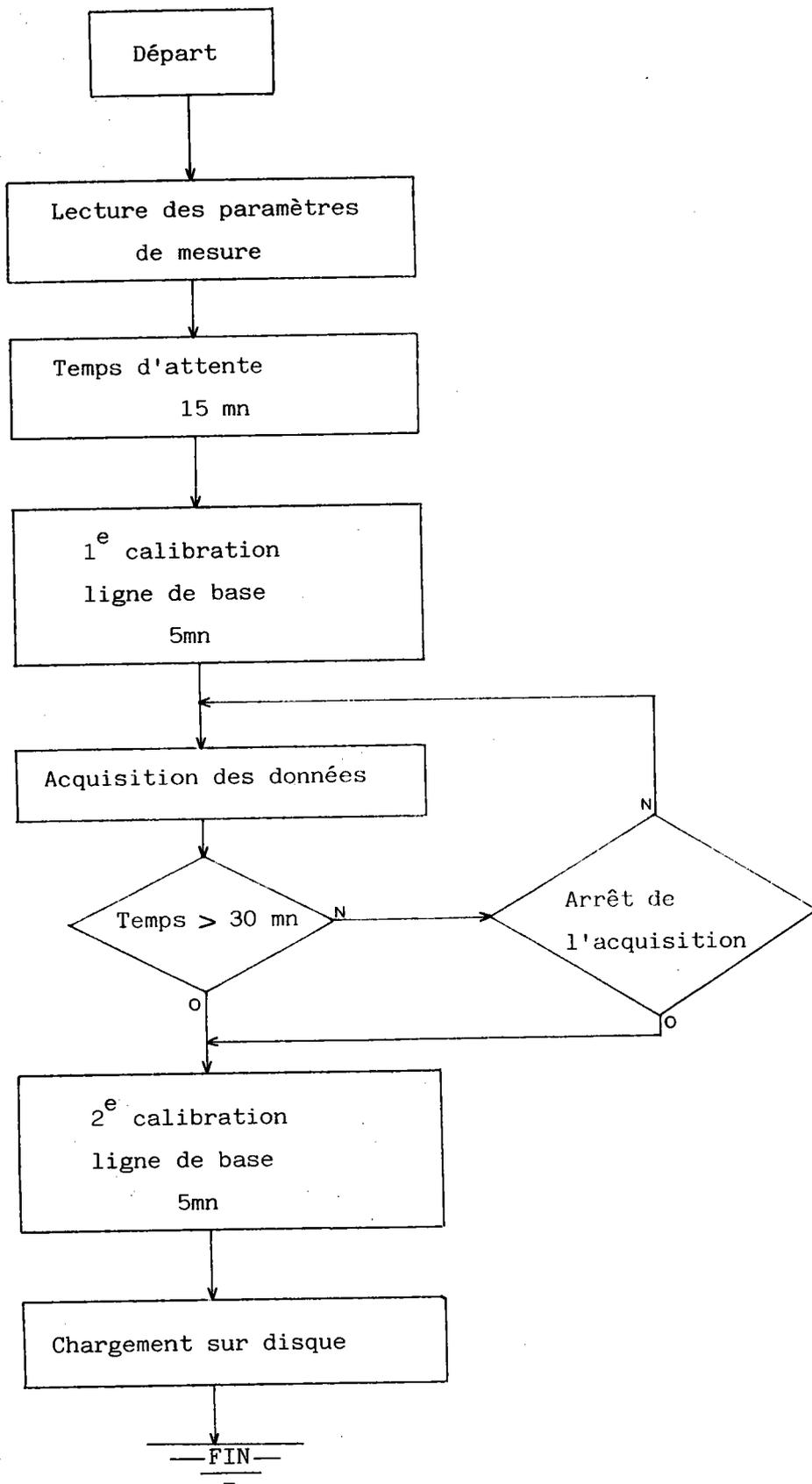


Figure 52

Organigramme de l'acquisition des données

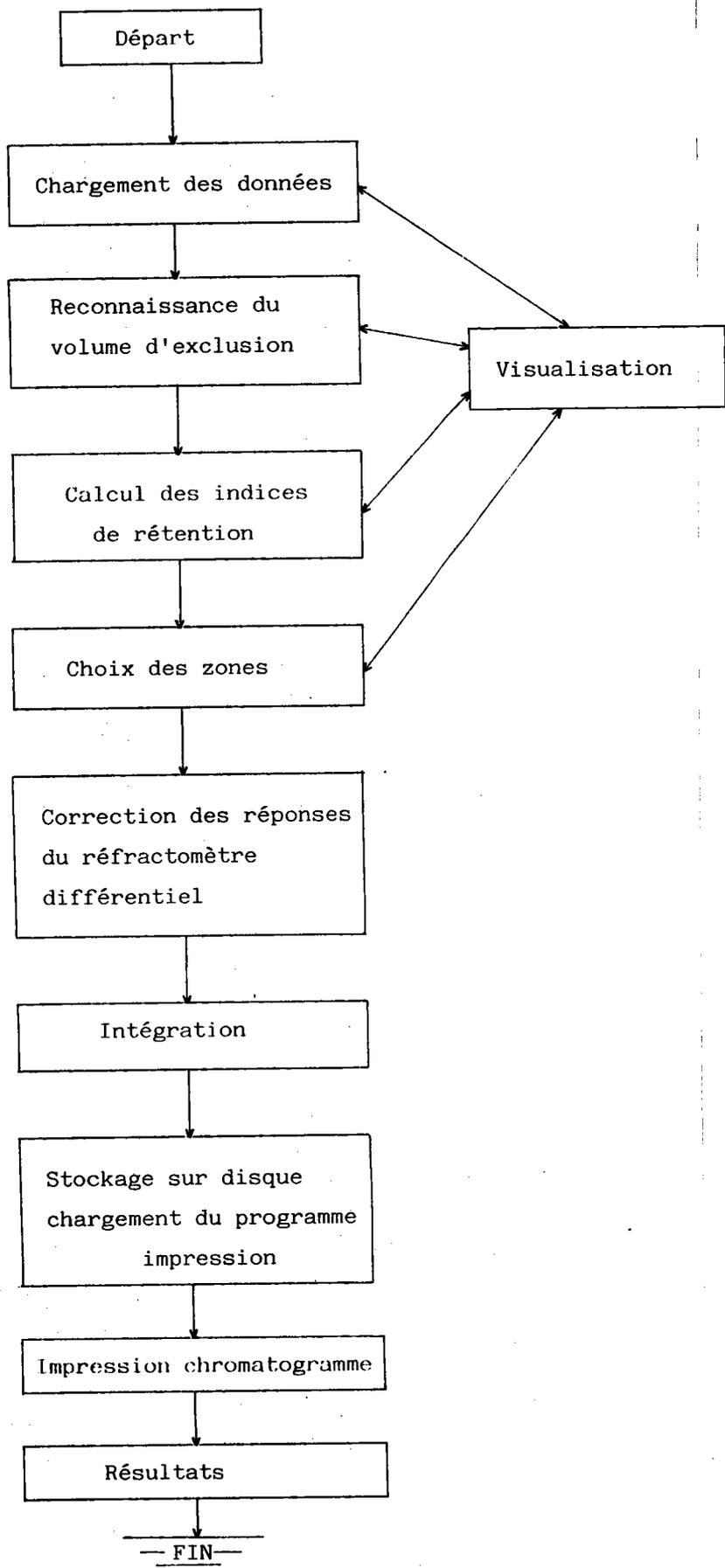


Figure 53

Organigramme du traitement des données

4. APPLICATION A L'ETUDE DES PRODUITS LOURDS DERIVES DU CHARBON

a) Etude de la fraction asphaltène du goudron HGD

Nous avons appliqué cette technique à l'analyse de la fraction asphaltène du goudron HGD. Le chromatogramme obtenu (Figure 54) par réfractométrie différentielle révèle une teneur importante en composés asphalténiques.

Pour faciliter le découpage de nos chromatogrammes, nous avons éliminé l' α naphtol de nos produits. Dans le cas de solutions très concentrées (solutions à 4 % nécessaires pour l'obtention d'une ligne de base stable) celui-ci interfère en effet avec les composés aromatiques condensés en raison du temps de réponse du détecteur. Cependant, nous nous sommes référés à son indice de rétention calculé à l'aide du rapport $\frac{V_i}{V_o}$ défini précédemment (cf. p. 110).

L'estimation quantitative des différentes familles est portée dans le tableau ci-dessous (Tableau 36).

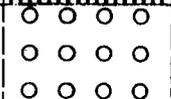
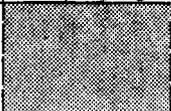
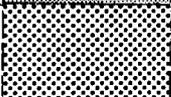
Aire	Structures proposées	K	% Produit	hachures
A	Asphaltènes	0,1-0,6	33,9	
B	Aromatiques alcoylés	0,6-0,75	30,1	
C	Aromatiques non alcoylés	0,75-0,85	36	
D	Aromatiques condensés	0,85-1,1	9	

TABLEAU 36

Estimation quantitative des familles constituant
la fraction " asphaltène " du goudron HGD

La différence des résultats à 100% nous donne une quantité de produits surdosée de 9% qui peut s'expliquer par :

- le traitement de la ligne de base (assimilée à une droite par l'ordinateur alors qu'elle est légèrement courbée)
- l'incertitude sur la courbe de corrélation

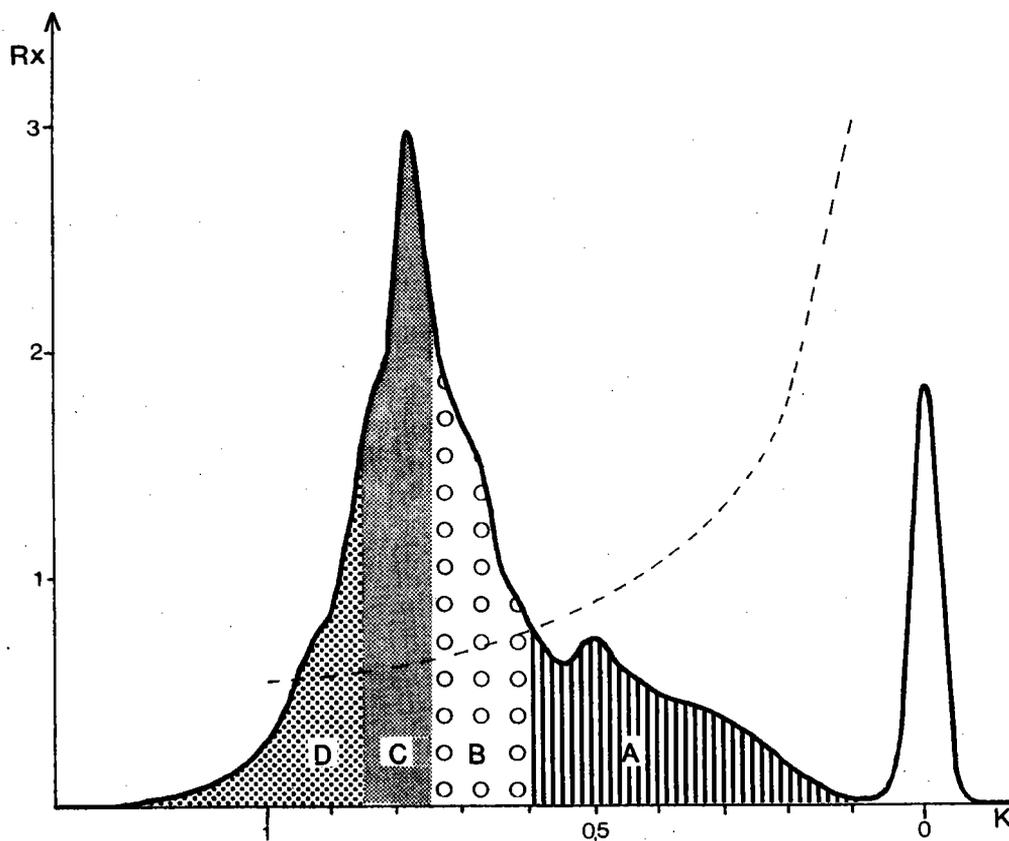


Figure 54

Chromatogramme de la fraction asphaltène du goudron
HGD

CONCLUSION

Malgré la séparation relativement grossière la chromatographie d'exclusion permet de caractériser rapidement (1 h) un échantillon dans sa globalité en donnant une estimation pondérale des diverses familles.

cette estimation semble suffisante pour suivre les réactions de solvolysse dans la mesure où celles-ci ont pour objectif principal la transformation des structures asphalténiques en composés aromatiques moins condensés.

Si on additionne les pourcentages correspondant aux trois dernières fractions (aromatiques alcoylés, aromatiques non alcoylés, aromatiques condensés), on obtient une valeur de l'ordre de 75 % qui est semblable (75 %) à celle obtenue par élution au mélange hexane-toluène 50 % sur colonne de silice (séparation par élution séquentielle (cf. p. 68)). Cette similitude (aux erreurs de manipulation près - 9 % d'excès dans le 1er cas) prouve une fois de plus que cette fraction asphaltène est constituée d'une grande quantité de produits appartenant normalement à la fraction huile.

b) Comparaison des brais haute et basse température (HT et BT)

Nous avons appliqué cette technique chromatographique à l'étude des fractions huiles et asphaltènes des brais haute et basse température. Les pourcentages relatifs des diverses structures sont rassemblés dans le tableau 37.

Produits	Fractions	ZONES				TOTAL
		asphaltènes $0,1 \leq K \leq 0,6$	aromatiques alcoylés $0,6 \leq K \leq 0,75$	aromatiques non alcoylés $0,75 \leq K \leq 0,82$	aromatiques condensés $0,82 < K \leq 1$	
Brai HT	huiles	7,7	26,4	46,1	22	102,2
	Asphaltènes	26,9	22,9	32	23	104,8
Brai BT	huiles	31,1	37,8	27,9	5,3	102,1
	Asphaltènes	40,9	29	18,2	12	100,1

TABLEAU 37

Comparaison des brais haute et basse température

On constate de manière générale que le brai basse température a une teneur en composés asphalténiques et aromatiques alcoylés plus importante que celle rencontrée dans le cas du brai haute température. Ce dernier, quant à lui, est plus riche en composés aromatiques non alcoylés et condensés.

Ces différences de structures s'expliquent aisément par les traitements auxquels ont été soumis ces échantillons (craquage secondaire pour le brai haute température).

Dans les deux cas, on constate que les fractions asphaltènes contiennent une forte quantité de composés aromatiques qui devraient également appartenir à la fraction huile si on se réfère aux séparations effectuées sur le goudron HGD (cf. p. 68).

Les bilans sont tous supérieurs à 100 %. Cependant, il semblerait que les meilleurs résultats soient obtenus avec le brai basse température pour lequel l'excès ne dépasse pas 2,1 %. Ceci peut s'expliquer par le plus grand nombre de points obtenus à partir de cet échantillon pour le calcul de la courbe de correction. En effet, il s'est avéré très difficile d'obtenir des fractions asphalténiques suffisamment importantes à partir du brai haute température lors de la séparation par CPG au stade préparatif compte tenu de leurs faibles concentrations (cf. Fig. 49 p. 121).

Ces écarts tendent à montrer qu'une bonne étude quantitative nécessite un étalonnage préalable avec le même échantillon que celui étudié.

CONCLUSION

La chromatographie par perméation de gel s'avère être une technique de choix pour l'analyse des fractions lourdes issues du charbon et du pétrole (fractions huiles et asphaltènes). Cette technique permet de séparer l'échantillon en différentes familles sans pour autant identifier toutes les structures présentes. Cependant, cette séparation semble suffisante pour suivre la transformation des structures asphalténiques en composés aromatiques moins condensés.

L'analyse quantitative est réalisable à condition :

- d'utiliser un réfractomètre différentiel comme détecteur dont la réponse peut être reliée à la quantité de matière .
- d'établir une courbe d'étalonnage pour chaque échantillon analysé dans la mesure où celui-ci présente une grande différence de structure avec d'autres produits déjà étudiés.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) R.M. WHEATON, W.C. BAUMANN
Ann. N.Y. Acad. Sci., 1953, 57, 159.
- (2) T.C. LAURENT, J. KILLANDER
J. Chrom., 1964, 14, 317.
- (3) C.V. PHILIP, R.G. ANTHONY
Fuel 1982, 61, 357.
- (4) T.E. GOGS WELL, J.F. Mc. KAY, D.R. LATHAM
Anal. Chem., 1971, 43, 645.
- (5) T.F. YEN
"Chemistry and Structure of Coal derived Asphaltenes and Preasphaltenes -
Interim report - University of Southern Californie, 1980.
- (6) M.C. FOUCHERES
Thèse Docteur-Ingénieur, Université de METZ, 1984.
- (7) W.W. YAU, J.J. KIRKLAND, D.D. BLY
Modern Size Exclusion Chromatography.
A. Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons, NEW-YORK, 1979.
- (8) B. BRULE
J. Of Chrom., 1979, 2 (2), 165.

CHAPITRE IV

ETUDE ET VALORISATION DES FRACTIONS LOURDES (PREASPHALTENES)

La plupart des études effectuées sur le plan analytique, dans le domaine des fractions lourdes issues de l'hydroliquéfaction et de la pyrolyse sont relatives aux huiles et asphaltènes préalablement extraits par une méthode de traitement aux solvants sélectifs.

Les fractions préasphaltènes, en raison de leur non volatilité et de leur insolubilité dans les solvants usuellement utilisés dans les techniques chromatographiques et spectroscopiques, ne sont que peu étudiées, le bilan massique demeurant le seul critère généralement retenu.

La structure chimique de ces fractions ne peut donc être approchée qu'en effectuant leur dégradation et en essayant de reconstituer la structure initiale à partir des fragments obtenus.

Cette dégradation peut également être à l'origine d'une technique de valorisation puisqu'elle transforme des composés très condensés en molécules plus petites.

Pour ces raisons, nous avons étudié :

- la réaction d'oxydation en milieu trifluoroacétique en vue de déterminer la structure de ces composés.

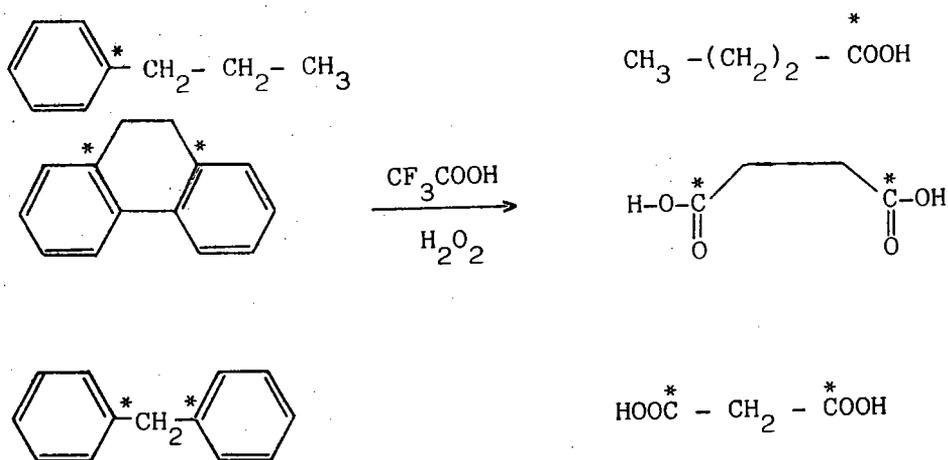
- les réactions de solvolysse comme technique de valorisation

IV₁ - REACTION D'OXYDATION

Cette partie ayant donné lieu à une publication parue dans la revue Fuel de novembre 1984, nous en présentons ici le texte.

En 1977, de grands espoirs ont été fondés sur la détermination de la structure chimique des charbons ou des fractions issues de ses divers traitements en effectuant une dégradation originale des structures aromatiques avec obtention d'acides carboxyliques saturés.

Cette technique mise au point par DENO et col. consiste à dégrader l'échantillon dans un mélange H₂O₂ - TFA (acide trifluoroacétique) provoquant ainsi l'oxydation totale des noyaux aromatiques en laissant intactes les chaînes aliphatiques. Celles-ci liées aux noyaux aromatiques sont transformées en acides comme le montrent les exemples suivants :



Après estérification de ces acides, les auteurs ont analysé les produits de la réaction afin de reconstituer la structure initiale des charbons étudiés.

Cependant les études effectuées au laboratoire nous ont donné des résultats aléatoires et qui ne correspondaient pas aux structures normalement attendues.

Pour comprendre ces anomalies, nous avons soumis à ce milieu réactif divers acides à plus ou moins longue chaîne afin de tester la stabilité de ces composés. Contrairement aux affirmations de DENO, nous avons montré que ces acides se décomposent dans un tel milieu via la formation de peracides, d'autant plus instables que leur masse moléculaire est faible.

On ne peut donc qu'émettre des doutes quant à la détermination de la structure des fractions lourdes par une telle méthode d'oxydation.

Deno's oxidation – analysis of oxidation products from model compounds

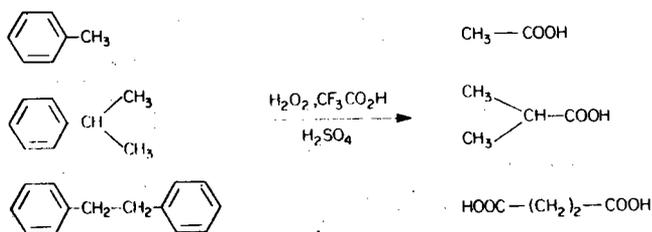
Dominique Dumay, Gilbert Kirsch, René Gruber and Denise Cagniant
 Université de Metz, Laboratoire de Carbochimie et de Synthèse Organique, Ile du Saulcy,
 57045-Metz Cedex, France
 (Received 9 November 1983; revised 27 February 1984)

Oxidations by pertrifluoroacetic acid ($\text{CF}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{SO}_4$) have been used for possible determination of coal structure. Before applying the method to study heavy residues of coal liquefaction, the procedure has been applied to different compounds: diphenyl ethane, α -phenylpropionic acid, diacids and long chain fatty acids. The acids were chosen because they are expected products from coal oxidation. Their stability against the procedure was therefore tested. The oxidation products obtained were analysed by g.c. or g.c.-m.s. coupling. The study showed that the oxidation method could not be easily applied to structure determination.

(Keywords: coal; chemical analysis; oxidation; model compounds)

This Paper is part of a programme of research into structural determinations of constituents of residues from coal liquefaction processes. Deno's oxidation¹ seemed to be a very helpful way of chemical characterization. Many studies²⁻⁹ describe this method on model compounds and even on coal. Selectivity of the oxidation reagent ($\text{H}_2\text{O}_2 - \text{CF}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{SO}_4$) against the aromatic ring with retention of the side chain moiety (Scheme 1) was the

SCHEME 1



attractive point for structural determinations. A careful examination of the different publications¹⁻⁹ indicates the following: in the early experiments Deno *et al.*¹⁻³, using propyl benzene, obtained 70% yield butyric acid as expected and unexpected compounds such as acetic and propionic acids in significant amounts (8-10%). In the oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons, many acids are obtained⁴ instead of the expected CO_2 or simple diacids such as oxalic or succinic acid. It appears that the acids formed in the first step of the oxidation undergo later oxidation even when aromatic rings are absent. Before starting studies on heavy products from coal liquefaction, it is necessary to know the oxidation conditions for different classes of compounds. Results are presented for the oxidation of 1,2-diphenyl ethane, 2-phenyl propionic acid (an aromatic but not a benzoic acid), long chain fatty acids and diacids.

EXPERIMENTAL

Oxidation – general procedure

A mixture of 20 ml 30% aqueous H_2O_2 and 10 ml of trifluoroacetic acid was stirred for 30 min and 10 ml of 98% H_2SO_4 added dropwise. 3 g of product were added and the resulting mixture stirred at 60°C for 18 h. The excess of peroxide is then destroyed by addition of platinum-asbestos (≈ 10 mg). The disappearance of peroxide is followed by the KI test. The mixture is then cooled in an ice bath and 50% sodium hydroxide is added until a basic pH is reached and then the mixture was lyophilized. The experimental conditions are the same as described in the literature. However, it has to be noted that we increased the amount of substrate being oxidized (3 g instead 1 g) to allow easier monitoring of the reaction temperature.

Esterification

The sodium salts are acidified by H_2SO_4 in methanol. After drying addition of a 20% solution of BF_3 in methanol or diazomethane give the corresponding esters. The esters were analysed by n.m.r. (Perkin-Elmer R-12), and by gas chromatography (g.c.: Perkin-Elmer Sigma 3B-Hewlett-Packard 3390 A Integration, column SE-52) and gas chromatography mass spectroscopy coupling (g.c.-m.s.: MAT-VARIAN CH7A, column SE 30 or FFAP).

RESULTS AND DISCUSSION

Oxidation of 1,2-diphenyl ethane

Table 1 lists the compounds obtained from the oxidation of 1,2-diphenylethane. Starting with 3 g of 1,2-diphenyl ethane, 0.8 g of products are obtained, 36.7% of this amount being starting material. Only 1% of the expected methyl succinate is produced and the fraction of unidentified compounds is high. These results are com-

pletely different from those published by Deno³ (73% of succinic acid).

Oxidation of 2-phenyl propanoic acid

Table 2 summarizes the results obtained by oxidation of 2-phenyl propanoic acid (after esterification). In this experiment the CO₂ formed is adsorbed on ascarite but even the increased weight of ascarite does not explain the low yield of compounds: 0.47 g final products from 3 g of starting material. In fact ascarite also absorbs CO₂ from the thermal decomposition of trifluoroacetic acid and the difference between CO₂ from oxidation or decomposition cannot be made. The presence of some aromatic compounds seems to prove that this oxidation is not only directed toward the aromatic ring.

Oxidation of diacids

In this experiment three diacids were studied: succinic, glutaric and adipic acids. The results of this oxidation are listed in Table 3. In the oxidation of succinic acid the low yield could be explained by its transformation to malonic

acid with consecutive decarboxylation. For glutaric acid, the mixture obtained is complex. About 15 compounds are present, eight of them remain unidentified. Noteworthy is the presence of higher molecular weight compounds whose formation could not be explained. The presence of butyrolactone may be explained by cyclization of hydroxybutyric acid, a product from the decomposition of perglutaric acid. Oxidation of adipic acid gives unreproducible results but in all cases unreacted adipic acid (as methyl adipate) is present in large amounts (see Table 3).

Oxidation of long chain fatty acids

Deno's oxidation method was also applied to two samples of long chain fatty acids: penta and heptadecanoic acids. The results presented in Table 4 indicate that these acids stay mostly unaffected by the procedure as previously shown¹⁰⁻¹¹. However, Benjamin *et al.*¹¹ have observed, for other fatty acids, more degradation products by using stronger oxidation conditions (80°C instead of 60°C or 90% H₂O₂ instead of 30% H₂O₂).

Table 1 Products from the oxidation of 1, 2-diphenyl ethane

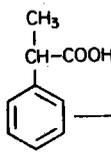
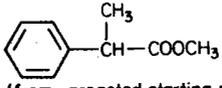
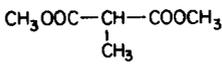
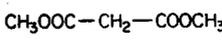
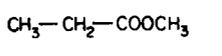
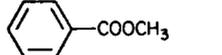
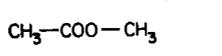
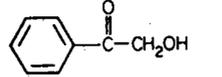
Compounds ^a	(%) ^b
Dimethyl oxalate	3
Dimethyl malonate	4
Dimethyl succinate	1
Diphenyl methyl acetate	1
Benzoic acid ^c	2
3-Phenyl methyl propionate	3
α-phenyl acetic acid ^c	1.8
5-Phenyl 2-pentanone	3
3-Phenyl propionic acid ^c	13.5
1,2-Diphenyl ethane	36.7
Unidentified products	31

^a Identified by comparison with pure products

^b Percentages obtained from g.c. integration curve

^c This acid remained unesterified

Table 2 Oxidation of 2-phenyl propanoic acid^a

		39%
	(from unreacted starting material)	
		16%
		6%
		4%
		4%
		3%
		3%
	+ 11 other compounds counting for ~ 1% each	

^a Percentages obtained from g.c. integration curve

CONCLUSION

In fact Deno's oxidation method leads to more complex and unexpected results than initially anticipated. If the long chain acids seem to be unaffected in the procedure, the very simple structures react with pertrifluoroacetic acid. This is a hindrance in the method because these acids, the shortest ones, are expected from the oxidation of coal and related materials. However, the observed degradations may be explained by referring to the thermal decomposition of peracids¹⁰⁻¹². It is known that acids can be oxidized by peracids by H₂O₂ in presence of an acidic catalyst like H₂SO₄:



The stability of the formed peracids increases with molecular weight. Performic acid quickly decomposes at 60°C to CO₂ but peroxyauric acid undergoes two types of transformation depending on the temperature:

- at melting temperature, lauric acid (60%) and undecanol (30%) are formed;
- at boiling temperature, undecanol (80%) and lauric acid (15%) are obtained along with other compounds: undecanoic acid, undecamethylaurate, undecanal and undecene.

The mechanism of such a decomposition was proposed by Lefort *et al.*¹²:

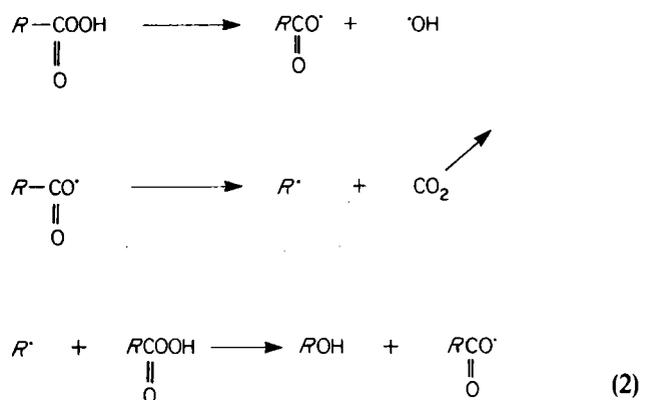


Table 3 Oxidation of diacids HOOC-(CH₂)_n COOH

	n = 2	n = 3	n = 4	
	0.55 g	2.43 g	First run	Second run
Yield ^a				
Identified compounds (%) ^b				
Methyl malonate	—	1.3	—	—
Methyl succinate	91	27	4	6
Butyrolactone	—	0.5	—	—
Methylglutarate	—	45	9.5	21.5
Methyladipate	—	7	57	70
Methyltetradecanoate	—	0.12	—	—
Methylpentadecanoate	—	5	—	—
Unidentified compounds				
Number of peaks (%)	2 9	8 14	2 29.5	2 2.5

^a The yield represents the amount of final products (after esterification) obtained from the starting material (3 g)

^b Identified by comparison with pure products in g.c.

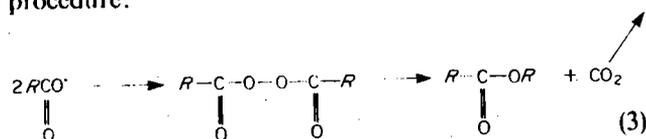
Table 4 Oxidation of penta and heptadecanoic acids

	CH ₃ (CH ₂) ₁₃ COOH	CH ₃ (CH ₂) ₁₅ COOH
	3 g	3.1 g
Yield ^a		
Identified compounds (%) ^b		
Methyl undecanoate	1	—
Methyl pentadecanoate	80	—
Hexadecanol	—	1.6
Methyl heptadecanoate	—	79
Unidentified compounds		
Number of peaks (%)	3 19	2 20

^a See Table 3

^b See Table 3

The esters are presumably formed in the overall procedure:



Even the simplifying effect of H₂SO₄ described by Deno³ agrees with Lefort *et al.*¹² that H₂SO₄ favours the formation of peracids.

Finally, Deno's oxidation by H₂O₂-CF₃COOH-H₂SO₄ is, in fact, an efficient oxidative procedure, but an

analytical application for structure determination cannot be made.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors wish to thank 'Etablissement Public Régional de Lorraine' and the Ministère de la Recherche (DGRST) for financial support and M. J. C. Lauer from Service de Recherche Lorrain, CdF Chimie, for performing the g.c.-m.s. analysis.

REFERENCES

- 1 Deno, N. C., Greigger, B. A., Messer, L. A., Meyer, M. D. and Stroud, S. G. *Tetrahedron Lett.* 1977, **20**, 1703
- 2 Deno, N. C., Greigger, B. A. and Stroud, S. G. *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.* (Ed. J. W. Larsen), 1978, **71**, 54
- 3 Deno, N. C., Greigger, B. A. and Stroud, S. C. *Fuel* 1978, **57**, 455
- 4 Deno, N. C., Curry, K. W., Greigger, B. A., Jones, A. D., Rakitsky, W. R., Smith, W. A., Wagner, K. and Minard, R. D. *Fuel* 1980, **39**, 694
- 5 Deno, N. C., Greigger, B. A., Jones, A. D., Rakitsky, W. R., Smith, K. A. and Minard, R. D. *Fuel* 1980, **59**, 699
- 6 Deno, N. C. *et al.* *Fuel* 1982, **61**, 490
- 7 Benjamin, B. M., Jolly, R. L., Rodgers, B. R., Hendricks, M. S. and McWhuter, D. A. *ORNL Fossil Energy Program Quarterly Report* 1982, **2**, 48
- 8 Smith, P. A. S., Romine, J. C., Chou, S. S. P. and Schroder, R. P. 'Chemistry of asphaltene', *Am. Chem. Soc., Adv. Chem. Ser.* 1981, **195**, 155
- 9 Verheyen, T. V. and Johns, R. B. *Anal. Chem.* 1983, **55**, 1564
- 10 Howkins, E. C. E. in *Organic peroxides*, Spon Londres 1961
- 11 Hessey, R., Benjamin, B. M. and Larsen, J. W. *Fuel* 1982, **61**, 1085
- 12 Lefort, D., Paquot, C. and Sorba, J. *Bull. Soc. Chim. (Fr)* 1959, **9**, 1385

IV₂ - REACTION DE SOLVOLYSE

ETUDE DES REACTIONS DE SOLVOLYSE APPLIQUEES AUX BRAIS
HAUTE ET BASSE TEMPERATURE

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats obtenus par traitement des brais HT et BT à des températures voisines de 450°C et en présence de solvants ayant des propriétés "H donneur" et "H transfert". Ces réactions ont été conduites en microbombe, sans apport d'hydrogène ni de catalyseurs.

Seul l'hydrogène fourni par le solvant ou par l'échantillon lui-même (redistribution de l'hydrogène), intervient au cours de ces réactions. Compte tenu de cette spécificité, il apparaît logique d'appeler ces réactions : réactions de solvolyse (action prédominante du solvant).

Le rôle chimique joué par les solvants au cours des procédés de traitement du charbon a donné lieu à énormément de travaux que nous avons résumés dans notre étude bibliographique (cf Chapitre I₁ p.).

On remarquera que la majorité d'entre eux concernent les charbons et non les produits issus de traitements primaires (hydroliquéfaction où pyrolyse). De plus, parmi les charbons, c'est essentiellement la solvolyse des charbons bitumineux qui a été étudiée d'où les forts pourcentages de conversion obtenus.

En ce qui concerne la solvolyse des préasphaltènes, asphaltènes et brais de pyrolyse, nous n'avons pratiquement pas trouvé de travaux dans la bibliographie, tout au moins au sens précis que nous venons de définir pour le terme solvolyse. Nous citerons en effet à titre d'exemple, l'un des travaux les plus récents qui concerne l'étude par C.W. CURTIS⁽¹⁾ de l'influence de la granulométrie du catalyseur sur la cinétique de l'hydroliquéfaction. Si cette étude porte à la fois sur le charbon (Illinois 6) et les préasphaltènes et asphaltènes qui en dérivent, les conditions font intervenir une pression d'hydrogène (85 atm) et un catalyseur (NiMo/Al₂O₃) à 300°C (15 min.).

De même, étudiant la réactivité des asphaltènes obtenus par hydroliquéfaction d'un charbon bitumineux, HODECK et col.⁽²⁾ les ont traités en présence d'une huile de recyclage ou d'hexane avec ou sans catalyseur, à 300 bars et 450°C mais également sous pression d'hydrogène. Il est intéressant de noter que dans ces conditions, les rendements en huile sont de l'ordre de 12 % sans catalyseur et 60-70 % selon le catalyseur (respectivement Fe₂O₃ et CoMo).

Dans les conditions que nous avons appliquées aux brais de pyrolyse, les taux de conversion observés, exprimés en pourcentages de produits solubles dans le toluène, sont plus faibles que ceux rencontrés à propos des charbons. Ceci montre le rôle déterminant des composés bitumineux (absents dans les brais de pyrolyse mais présents dans le charbon initial) par leur pouvoir solvatant au cours des réactions de conversion et au cours des premiers stades de la cokéfaction.

Si les réactions de solvolysse présentent un intérêt évident sur le plan de la valorisation des fractions lourdes, leur étude est également intéressante sur le plan plus fondamental de la connaissance de la structure des brais et par là même la compréhension des mécanismes de pyrolyse suivant qu'elle a lieu à haute ou basse température.

L'étude des réactions de solvolysse est rendue délicate par le nombre de paramètres pouvant intervenir :

- l'origine de l'échantillon (brai BT ou HT) et sa composition centésimale
- la température de réaction et le gradient thermique nécessaire pour atteindre cette dernière
- le temps de réaction (de quelques minutes à plusieurs heures)
- la nature du (ou des) solvant(s) (solvant H donneur, H transfert, accepteur)
- la concentration de l'échantillon
- la pression des gaz
- la géométrie du réacteur (autoclave de laboratoire ou semi-industriel, microbombe)

Pour une étude systématique il est nécessaire de faire varier chaque paramètre en maintenant les autres constants d'où la mise en oeuvre de nombreux essais et un temps d'analyse considérable. Aussi avons nous décidé d'utiliser les plans d'expériences qui donnent le maximum d'informations avec le minimum de manipulations.

Pour appliquer cette méthode il est nécessaire de définir à l'avance un domaine d'étude et d'avoir un parfait contrôle des paramètres expérimentaux.

Pour atteindre cet objectif, nous avons utilisé comme réacteurs des microbombes avec prise de température "in situ" afin de mesurer parfaitement la température de réaction qui est l'un des paramètres les plus difficiles à contrôler.

Pour délimiter le domaine d'étude, nous avons utilisé les données de la bibliographie ainsi que les résultats obtenus à partir de manipulations préliminaires.

1. MISE AU POINT DU REACTEUR (Annexe 11)

Nous avons utilisé comme réacteur des "microbombes" (ou tubing-bombs) haute pression (140 bars) ayant une capacité d'environ 8 cm³. Ces réacteurs sont plongés directement dans un bain de sable à lit fluidisé afin d'atteindre le plus rapidement possible la température de réaction. Celle-ci est mesurée à l'aide d'un thermocouple chromel-alumel dont la sonde est plongée au sein du milieu réactif. Cette précaution est indispensable dans la mesure où des écarts de 40°C ont été trouvés entre la température du lit fluidisé et celle mesurée au sein du réacteur. Cette différence est liée au choc thermique que représente l'introduction brutale de ces microréacteurs dans le bain fluidisé et à la difficulté de contrôler avec précision la pression d'air comprimé entrant dans ce bain. Selon JOLLEY et col.⁽³⁾ la température du bain de sable doit être supérieure de 22°C à celle recherchée pour la réaction. Cependant, cet écart peut varier suivant le bain utilisé.

L'agitation du mélange est assurée par un vibreur électrique qui génère un mouvement pendulaire de quelques millimètres d'amplitude. JOLLEY et col.⁽³⁾ ont opté quant à eux pour une agitation verticale (utilisation d'une came excentrique) avec ajout de billes en verre dans le réacteur. Pour tester notre agitation, nous avons effectué plusieurs manipulations en changeant le type de chargement (inversion de l'ordre de chargement : solvant puis brai ou brai puis solvant) et avons constaté la similitude des résultats obtenus. Dans le cas des brais, il semblerait que grâce à leur grande fluidité au delà d'une certaine température (KS du brai HT : 90°C), cette agitation soit plus facile à réaliser que dans celui des charbons.

Le début de la réaction est déterminé à partir du moment où le mélange atteint une température inférieure de 10°C à celle recherchée. Avec notre montage, le temps nécessaire pour atteindre cette température est de l'ordre de 5 mn. En fin de réaction, les microbombes sont refroidies rapidement avec un jet d'air et un filet d'eau.

La transformation des fractions lourdes (préasphaltènes) est estimée à l'aide des pourcentages en toluène-insoluble déterminés par extraction aux ultra-sons. Cependant, il est très difficile de sortir ces produits des "microbombes" (agglutination au fond des tubes). Aussi, nous avons placé à l'intérieur de ces réacteurs des petits tubes en pyrex afin de recevoir les échantillons à traiter et d'en faciliter l'extraction ultérieure.

Cette amélioration présente toutefois un léger inconvénient, à savoir une condensation partielle des produits volatils sur les parois extérieures des tubes après refroidissement. Cependant, les pourcentages de conversion étant calculés par rapport aux fractions insolubles et par conséquent non volatiles il s'est avéré que nos résultats étaient parfaitement reproductibles.

Le schéma de notre appareillage est présenté sur la Figure 55.

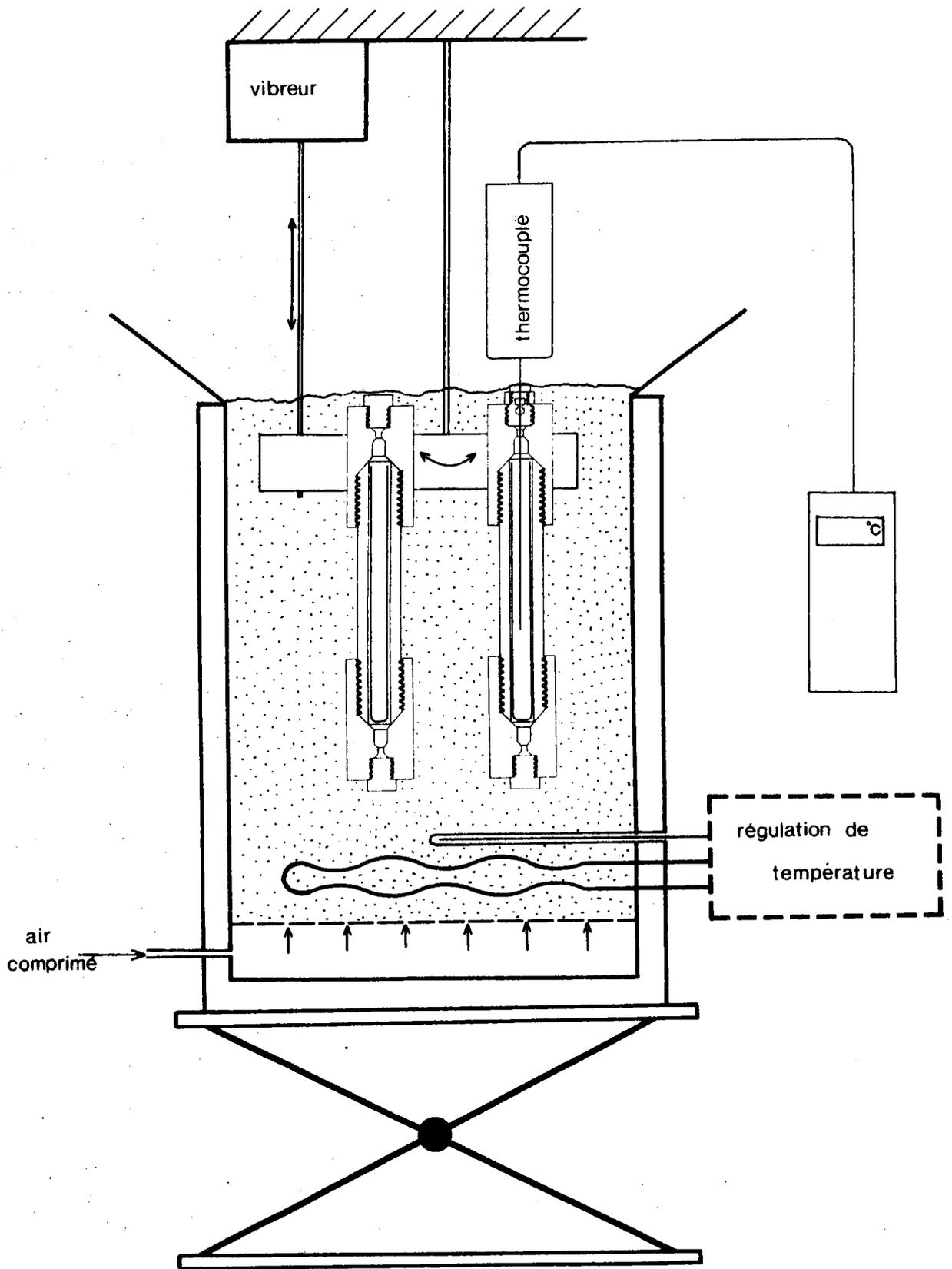


Figure 55

Schéma du bain fluidisé et des "microbombes"

2. PRESENTATION ET UTILISATION DES PLANS D'EXPERIENCES ⁽⁴⁻⁷⁾

La modélisation utilisée dans les plans d'expériences nécessite l'emploi de certains termes dont les définitions sont rappelées ci-dessous.

Facteur : Variable indépendante dans un système expérimental (symbolisée par la lettre X)

Niveau : Valeurs des facteurs à l'intérieur du domaine expérimental

Aliase : Combinaison linéaire des facteurs ou des produits de facteurs

Réponse : Fonction du système observé qui dépend des variations des facteurs (Exemple : pourcentage de conversion - symbolisé par la lettre Y).

Les plans d'expériences nécessitent toujours une démarche préliminaire qui consiste à repérer une fois pour toutes les facteurs X_i et les réponses Y_i qui ne pourront être modifiés par la suite sous peine de perdre les résultats déjà acquis. Le domaine expérimental de chaque facteur est alors défini par un niveau maximum et minimum symbolisés respectivement par les signes + 1 (+) et -1 (-).

L'établissement d'un plan complet à partir de p facteurs nécessite seulement 2^p expériences.

La détermination du nombre de facteurs et de leurs limites conduit à établir, à partir d'un plan factoriel, un système d'équations polynomiales ⁽⁴⁾ qui permet de relier les réponses Y_i à ces facteurs.

Pour un système à 3 variables et 2 niveaux (+ et -), l'effet des facteurs sur une réponse Y est fourni par l'équation 1 :

$$(1) \quad Y = A_0 + A_1 X_1 + A_2 X_2 + A_3 X_3 + A_{12} X_1 X_2 + A_{13} X_1 X_3 + A_{23} X_2 X_3 + A_{123} X_1 X_2 X_3$$

Les coefficients A_i sont déduits des résultats obtenus, disposés sous forme de matrice (Tableau 38).

A titre d'exemple, les coefficients A_0 et A_1 sont donnés par les relations :

$$A_0 = \frac{Y_1 + Y_2 + Y_3 + Y_4 + Y_5 + Y_6 + Y_7 + Y_8}{8}$$

$$A_1 = \frac{Y_1 + Y_2 + Y_3 + Y_4 - Y_5 - Y_6 - Y_7 - Y_8}{8}$$

Y	X_1	X_2	X_3	X_1X_2	X_1X_3	X_2X_3	$X_1X_2X_3$
Y_1	+	+	+	+	+	+	+
Y_2	+	+	-	+	-	-	-
Y_3	+	-	+	-	+	-	-
Y_4	+	-	-	-	-	+	+
Y_5	-	+	+	-	-	+	-
Y_6	-	+	-	-	+	-	+
Y_7	-	-	+	+	-	-	+
Y_8	-	-	-	+	+	+	-

TABLEAU 38

Matrice d'expériences

Pour étudier l'influence des facteurs choisis, il convient alors de déterminer si les coefficients précédemment définis sont statistiquement significatifs selon le test de FISCHER-SNEDECOR⁽⁶⁾.

3. CHOIX DES FACTEURS

Comme nous venons de le préciser, il importe de définir avant toute réaction, le nombre et les limites des facteurs à étudier. Certains d'entre eux ont été systématiquement éliminés dans la mesure où ils ne présentaient manifestement aucun intérêt pour l'étude de nos réaction de solvolysse.

Ainsi la granulométrie de l'échantillon et la pression des gaz n'ont pas retenu notre attention en raison de la fluidité de nos produits aux températures de réaction et à la non utilisation d'hydrogène pour réaliser ces transformations. Pour de telles réactions, la pression des gaz ne correspond plus à un facteur mais à une réponse qui est très difficile à mesurer compte tenu du faible volume des réacteurs.

Pour des raisons techniques nous avons également négligé la géométrie des réacteurs (microbombes, autoclaves, essais semi-pilotes, pilotes) qui, par effet de masse, intervient considérablement sur les résultats obtenus⁽⁸⁾ et en particulier sur les temps de réactions. Ces temps peuvent s'échelonner de quelques minutes avec les microbombes ("Short contact time" = temps de contact court) à plusieurs heures pour les essais conduits en autoclave.

D'après ces remarques préliminaires, il s'avère que les facteurs susceptibles d'intervenir sont :

- la composition de l'échantillon
- la nature du (ou des) solvant(s)
- la concentration de l'échantillon
- la température de réaction
- le temps de réaction

3.1. Choix des échantillons

Nous avons appliqué ces réactions de solvolysse uniquement aux brais haute et basse température, dans leur globalité afin d'étudier leur éventuelle valorisation en fonction de leurs origines. Toutefois, le rapport H/C de ces deux échantillons est plus faible que celui des charbons habituellement étudiés dans la littérature (Tableau 39), ce qui laisse présager une conversion plus difficile.

Echantillon	%C	%H	H/C
Brai HT	92,4	4,4	0,57
Brai BT	82	5	0,73
Kentucky n°9 ⁽³⁾	74,2	5,6	0,90
Yallourn ^(9,10)	61,5 ⁽⁹⁾ -67,3 ⁽¹⁰⁾	4,6 ⁽⁹⁾ -4,8 ⁽¹⁰⁾	0,89 ⁽⁹⁾ -0,85 ⁽¹⁰⁾
Taiheiyo ^(9,11)	74,8 ⁽⁹⁾ -77,8 ⁽¹¹⁾	6 ⁽⁹⁾ - 6 ⁽¹¹⁾	0,96 ⁽⁹⁾ -0,92 ⁽¹¹⁾
Miike ^(9,11)	85,2 ⁽⁹⁾ - 82,7 ⁽¹¹⁾	6,5 ⁽⁹⁾ -5,9 ⁽¹¹⁾	0,91 ⁽⁹⁾ -0,86 ⁽¹¹⁾
Powhntan n°5 ⁽¹²⁾	72,3	5,1	0,85

TABLEAU 39

Comparaison des analyses centésimales
entre nos brais et les charbons étudiés dans la littérature

3.2. Choix des solvants

Selon la littérature (cf Chapitre I₁, p. 6), de nombreux solvants peuvent être utilisés en raison de leurs rôles "H donneurs" ou "H transferts". Dans le premier cas, le solvant le plus couramment utilisé est la tétraline que nous avons choisi comme référence. Toutefois la tétraline est un très mauvais solvant physique des charbons, et on utilise de plus en plus des solvants hétérocycliques telle la tétrahydro-1,2,3,4-quinoléine (THQ) qui par son caractère donneur et solvatant est réputée favoriser ces réactions de solvolysse (Tableau 5 p.12).

Les composés phénoliques, présents dans les solvants de recyclage, favorisent également la dégradation des fractions lourdes en créant des liaisons hydrogène ⁽³⁾ qui facilitent leur solubilisation.

Le rôle des composés hydroxylés (phénols simples ou complexes) dans les réactions de solvolysse, notamment au cours des procédés d'hydroliquéfaction, a été retenu comme important bien qu'étant complexe et de mécanisme mal défini. Ainsi, si les phénols simples sont considérés comme solvants donneurs d'hydrogène pour certains^(12,13), non donneurs pour d'autres⁽¹⁴⁾, les phénols plus condensés tel l' α -naphtol sont décrits comme susceptibles de dégager de l'hydrogène par thermolyse à 400°C.

POUTSMA et DYER⁽¹³⁾ ont montré que les produits majoritaires obtenus par thermolyse de l' α -naphtol (400°C - 5 mn - 2,9 % de conversion) sont : le dinaphtofuranne (33 %), le binaphtol (27 %), la 1-tétralone (24 %) et le tétrahydro-5,6,7,8 α -naphtol (4 %).

Hormis les solvants purs, il est possible d'utiliser des résidus pétroliers ou charbonniers, qui par leurs teneurs en hydrocarbures aromatiques peuvent jouer un rôle de H transfert (Tableau 4 p. 11).

Nous disposons à cet effet, des deux goudrons de vapocraquage HLN et HLG que l'on pouvait envisager également comme solvants potentiels.

Cependant, nous avons montré précédemment que le goudron de vapocraquage HLG a une structure essentiellement naphtalénique (cf p. 94) qui, selon WHITEHURST et col.⁽¹⁵⁾, ne peut donner lieu qu'à une faible conversion. Nous avons donc préféré utiliser le goudron HLN qui possède une teneur en hydrocarbures aromatiques condensés plus importante (cf Tableau 33 p. 96).

Compte tenu de ces diverses considérations, nous avons donc retenu comme solvants :

- la tétraline : prototype des solvants "H donneur"
- la tétrahydro-1,2,3,4-quinoléine (THQ) : solvant réputé par son rôle "H donneur" et son pouvoir de solvation
- l' α -naphtol : prototype d'un "phénol" H donneur⁽¹¹⁾
- le goudron HLN: exemple d'utilisation d'un résidu pétrolier

3.3. Choix de la concentration

D'après la bibliographie, dans le cas de la solvolysse des charbons, il s'avère que le rapport du poids de l'échantillon à celui du solvant est généralement compris entre 0,5 et 1. MOCHIDA et col.⁽¹¹⁾ ont étudié la solvolysse de différents charbons en faisant varier ce rapport entre 0 et 2 et ont montré que pour certains mélanges (West Kentucky 14 coal + SRC n° 3 BS) le pourcentage de liquéfaction pouvait chuter brutalement de 100 à -20 % (par suite d'une réaction de régression).

Compte tenu de ces études et du caractère très aromatique de nos échantillons (risque de recondensation), nous avons décidé de travailler avec des concentrations de 0,5 et 0,2 correspondant respectivement à 500 et 200 mg de brai/g de solvant.

3.4. Choix de la température et du temps de réaction

L'étude bibliographique montre que ces réactions de solvolysse s'effectuent, dans le cas des charbons, à des températures comprises entre 350 et 500°C pour des temps de contact allant de 1 minute à quelques heures.

De manière générale on constate que plus la température est élevée, plus le temps de réaction doit être court⁽¹¹⁾ pour éviter les phénomènes de regression. Ces phénomènes semblent également être étroitement liés à la composition des charbons et des solvants.

Aussi, il nous est apparu impossible de déterminer les niveaux de ces deux facteurs par simple comparaison avec les données de la bibliographie, d'autant plus, que nos brais ont une structure chimique totalement différente de celle des charbons.

Pour définir le domaine d'étude et l'influence de ces facteurs nous avons réalisé dans le cas du brai HT des essais préliminaires, en faisant varier la nature du solvant (Tétraline, THQ), le temps (2,10 et 20 mn) et la température de réaction (350, 400, 450, 500°C). Les résultats obtenus sont portés sur la figure 56 dont l'ordonnée correspond au pourcentage de conversion dans le toluène défini par la relation :

$$\% \text{ Conversion} = \frac{TI_o - TI}{TI_o} \times 100$$

avec TI : quantité d'insoluble dans le toluène

TI_o : quantité d'insoluble dans le toluène de l'échantillon de départ : 35,45 %

Cette expression est bien adaptée pour décrire l'évolution de la partie toluène insoluble (amplification de la réponse) mais donne lieu à une grande incertitude compte tenu du nombre de termes qu'elle fait intervenir (sommation des erreurs de mesure sur TI et TI_0). Pour la suite, nous utiliserons uniquement le pourcentage en toluène insoluble pour suivre nos réactions.

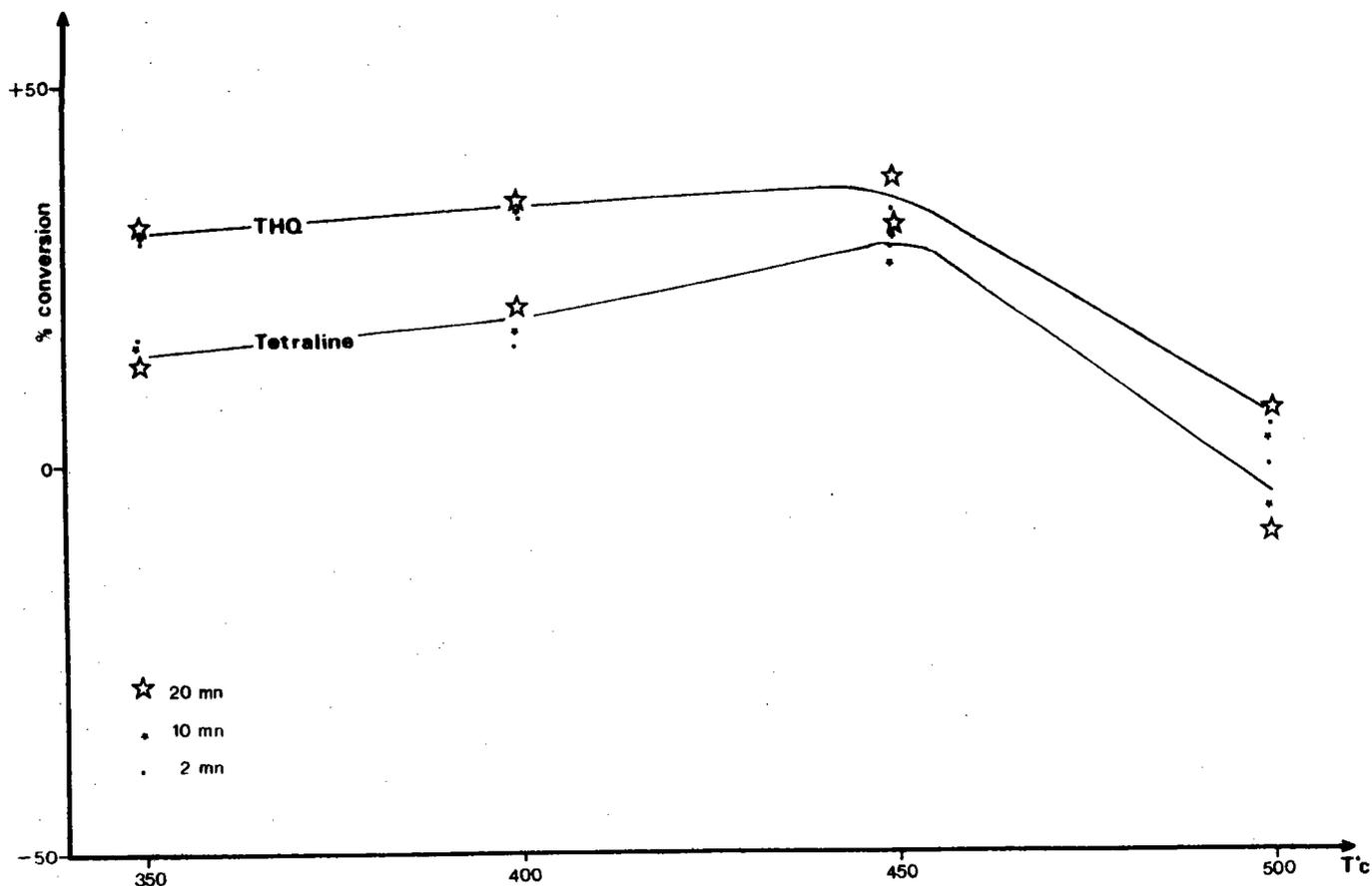


Figure 56

Pourcentage de conversion du brai HT en fonction de la température et du temps de réaction

D'après cette courbe, il apparaît que la température maximale pour éviter tout phénomène de regression est de 450°C. Compte tenu de cette température et de l'écart nécessaire pour observer une évolution nous avons retenu comme limites d'études 350 et 450°C.

Le temps de réaction a été fixé à 10 mn dans la mesure où aucune différence significative n'a été observée en faisant varier ce paramètre. Cette constance dans le temps est sans doute liée aux températures auxquelles nous avons soumis nos échantillons puisque MOCHIDA et col.⁽¹⁰⁾ obtiennent des résultats similaires en travaillant à 450°C, et une variation importante des pourcentages de conversion en passant de 450° à 490° puis 510°C (Figure 57).

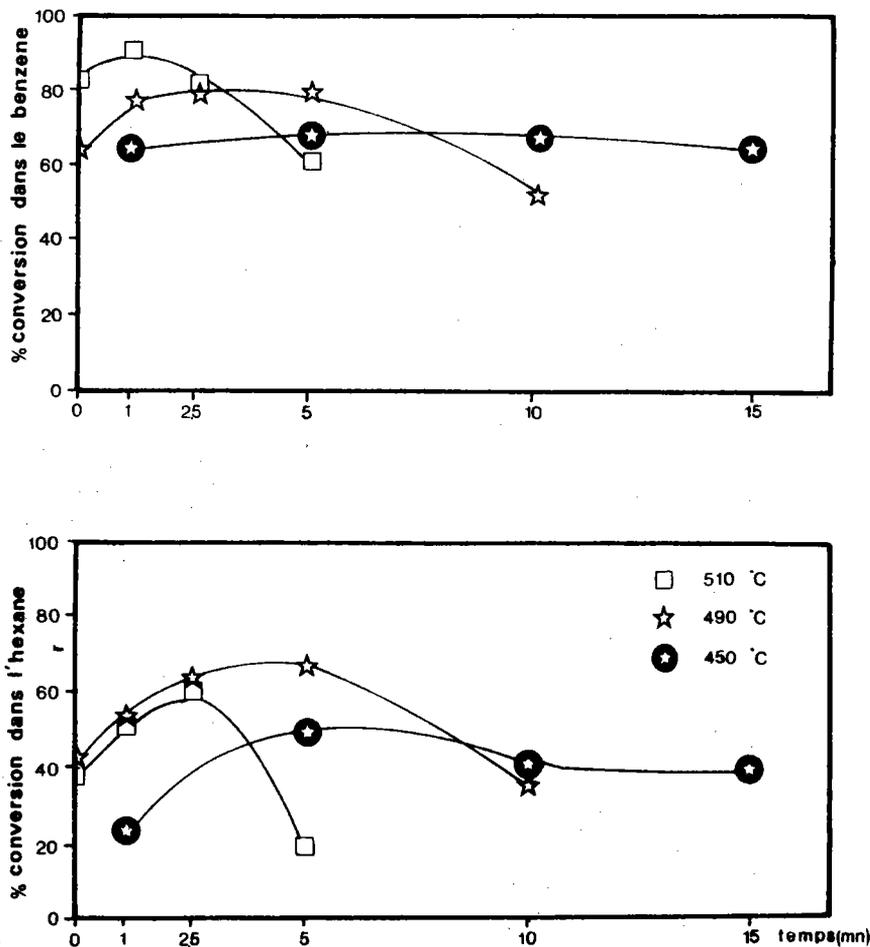


Figure 57

Influence de la température et du temps de réaction sur le pourcentage de conversion dans le benzène et l'hexane.

3.5. Bilan

Après analyse des divers facteurs, on constate que ceux-ci sont au nombre de 3 pour un échantillon donné. Ces trois paramètres, ainsi que leurs domaines d'études sont portés dans le tableau 40.

Facteurs	Niveaux	
	-	+
Concentration : X_1 de la solution exprimée en poids	0,2	0,5
Température °C : X_2	350	450
Nature du solvant : X_3	THQ HLN	Tétraline naphtol

TABLEAU 40

Niveaux des facteurs étudiés

Avant de tabuler les résultats, il importe de connaître la reproductibilité de ces derniers. Pour cela, nous avons effectué plusieurs fois de suite deux réactions dont les caractéristiques sont indiquées dans le tableau 41.

Brai HT		T° : 450°C
Solvant		
<u>Tétraline</u>		<u>THQ</u>
25,8		23,2
25		22
25,06		22,5
24,6		20,2
%TI=25,1±0,7		%TI=21,97±1,8

TABLEAU 41

Reproductibilité des valeurs expérimentales du % TI obtenues au cours des réactions de solvolysse

On constate que les écarts ne sont pas supérieurs à ceux trouvés lors de l'étude de l'extraction par ultra-sons (2 %). Aussi, nous prendrons cette dernière valeur comme incertitude de nos mesures.

4. ETABLISSEMENT ET RESULTATS DU PLAN D'EXPERIENCES

Si on veut comparer la tétrahydroquinoléine, le goudron HLN, et l' α -naphtol à la tétraline, on est obligé de construire 3 matrices d'expériences par produit étudié soit un total de 6 matrices dans le cadre de cette étude portant sur deux échantillons Brais HT et BT. Pour alléger ce travail, nous avons comparé les solvants deux à deux (Tableau 40) afin de ramener ce nombre à quatre. Nous avons donc effectué 32 expériences dont les résultats sont présentés dans le tableau 42.

Y_1	Y_2	Y_3	Y_4	X_1	X_2	X_3	X_1X_2	X_1X_3	X_2X_3	$X_1X_2X_3$
24,6	30,7	38,5	48,9	+	+	+	+	+	+	+
20,3	58,5	31,4	100,9	+	+	-	+	-	-	-
28,6	29,4	47,2	53,4	+	-	+	-	+	-	-
30,9	43,8	46,9	60,9	+	-	-	-	-	+	+
22,5	38,4	39,6	40,4	-	+	+	-	-	+	-
27,7	222	35	128,3	-	+	-	-	+	-	+
29,2	30,8	43,5	49,6	-	-	+	+	-	-	+
30,5	41,4	46,7	63	-	-	-	+	+	+	-

TABLEAU 42

Résultats du plan d'expériences

- Y_1 : % Toluène insoluble dans le cas du brai HT avec la tétraline (X_3+) et la tétrahydroquinoléine ($X_3 -$).
- Y_2 : % Toluène insoluble dans le cas du brai HT avec l' α naphtol ($X_3 +$) et le goudron HLN ($X_3 -$).
- Y_3 : %Toluène insoluble dans le cas du brai BT avec la tétraline ($X_3 +$) et la tétrahydroquinoléine ($X_3 -$).
- Y_4 : % Toluène insoluble dans le cas du brai BT avec l' α naphtol ($X_3 +$) et le goudron HLN ($X_3 -$).

Les coefficients A_i de l'équation 1 sont donnés dans le Tableau 43. Dans ce tableau les coefficients statistiquement significatifs, selon le test de FISCHER-SNEDECOR sont repérés à l'aide d'un astérisque.

facteurs	Y ₁	Y ₂	Y ₃	Y ₄
<u>principaux</u>				
A ₁	-0,69	-21,27*	-0,10	-2,15
A ₂	-3,01*	25,52*	-4,97*	11,45
A ₃	-0,56	-29,55*	1,1*	-20,1
<u>d'interactions</u>				
A ₁₂	-0,63	-21,52*	-1,07*	-2,57
A ₁₃	1,06	19	0,75*	5,22
A ₂₃	0,34	-23,3*	1,82*	-14,87
A ₁₂₃	1,31	19,95*	-0,12	3,75
<u>constant</u>				
A ₀	26,78*	61,87*	41,10*	68,17*

TABLEAU 43

Valeurs des coefficients de l'équation 1

Afin de faciliter l'interprétation de ces résultats, nous les avons représentés sur la Figure 58 qui donne les pourcentages en toluène insoluble pour les deux échantillons étudiés en fonction des trois paramètres retenus (T°, Concentration, solvant). Les valeurs de référence 35,5 (HT) et 49 (BT) correspondent aux teneurs en toluène insoluble avant solvolysé.

On constatera dans les deux cas que le goudron HLN est un très mauvais solvant qui génère une recombinaison d'autant plus importante que la température est élevée. Pour éviter ce phénomène, il serait peut être intéressant d'utiliser ultérieurement uniquement la fraction huile (hexane soluble) de ce goudron.

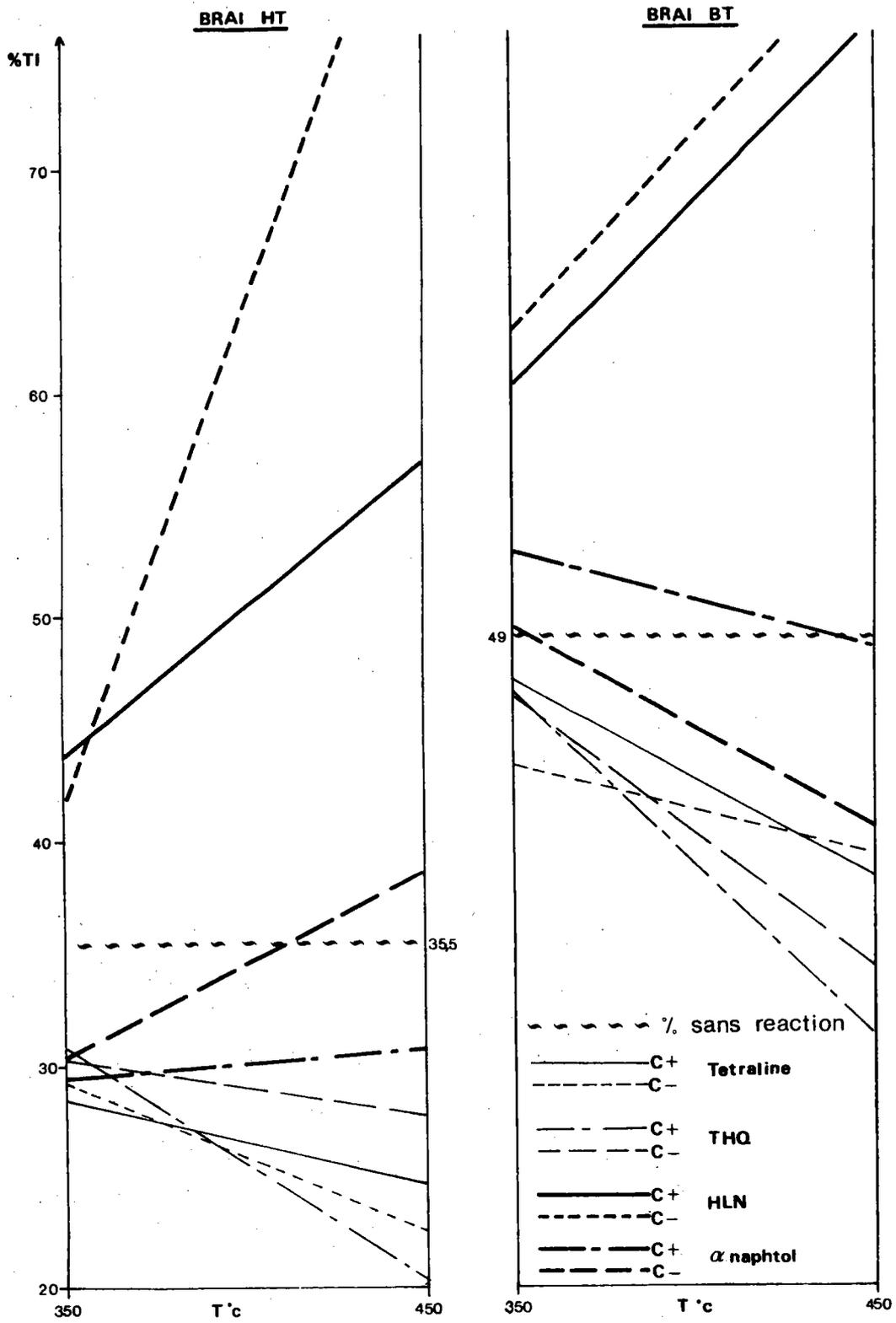


Figure 58

Schématisation des résultats obtenus à partir du plan d'expérience

Pour mesurer l'influence de la température et de la concentration par un solvant donné, il est difficile d'utiliser le tableau 43 dans la mesure où ces solvants y sont comparés deux à deux. Pour faciliter cette étude, nous avons réalisé une série de plan 2^2 pour la tétraline, la tétrahydroquinoléine et l' α -naphtol en ne considérant que les deux variables température et concentration pour chaque solvant.

Ces plans sont représentés sur les Tableaux 44 à 49 en indiquant sous chacun d'entre-eux l'équation reliant les paramètres étudiés (T° , concentration) aux pourcentages de toluène insolubles trouvés.

Brai HT

tétraline

Y	X ₁	X ₂	X ₁ X ₂
24,6	+	+	+
28,6	+	-	-
22,5	-	+	-
29,5	-	-	+

① $Y = 26,2 - 0,4 X_1 - 2,7 X_2 + 0,7 X_1 X_2$

Brai BT

tétraline

Y	X ₁	X ₂	X ₁ X ₂
38,5	+	+	+
47,2	+	-	-
39,6	-	+	-
43,5	-	-	+

② $Y = 42,2 + 0,6 X_1 - 3,1 X_2 - 1,2 X_1 X_2$

TABLEAU 44

TABLEAU 45

THQ

Y	X ₁	X ₂	X ₁ X ₂
20,3	+	+	+
30,9	+	-	-
27,7	-	+	-
30,5	-	-	+

③ $Y = 27,3 - 1,7 X_1 - 3,3 X_2 - 1,9 X_1 X_2$

THQ

Y	X ₁	X ₂	X ₁ X ₂
31,4	+	+	+
46,9	+	-	-
35	-	+	-
46,7	-	-	+

④ $Y = 40 - 0,8 X_1 - 6,8 X_2 - 0,9 X_1 X_2$

TABLEAU 46

TABLEAU 47

α naphtol

Y	X ₁	X ₂	X ₁ X ₂
30,7	+	+	+
29,4	+	-	-
38,4	-	+	-
30,8	-	-	+

⑤ $Y = 32,3 - 2,2 X_1 + 2,2 X_2 - 1,6 X_1 X_2$

α naphtol

Y	X ₁	X ₂	X ₁ X ₂
48,9	+	+	+
53,4	+	-	-
40,4	-	+	-
49,6	-	-	+

⑥ $Y = 48,1 + 3,1 X_1 - 3,4 X_2 + 1,2 X_1 X_2$

TABLEAU 48

TABLEAU 49

On constate dans le cas de la tétraline que la concentration et la température ont un effet inverse qui tend à limiter la conversion dans les deux cas étudiés (équation 1 et 2). En effet, selon que l'on prenne + 1 ou -1 comme niveau pour ces deux paramètres, la valeur Y n'est pas minimisée au maximum. Avec ce solvant, le maximum de conversion est obtenu en travaillant uniquement à haute température (450°C) dans la mesure où l'effet de la concentration est relativement négligeable ($A_1 = 0,4$ pour le brai HT et 0,6 pour le brai BT). Il apparaît donc qu'avec la tétraline, ces réactions de solvolysé sont essentiellement des réactions de clivage thermique suivies d'une stabilisation des radicaux libres par deshydrogénation de ce solvant.

La tétrahydroquinoléine a quant à elle un comportement totalement différent puisqu'elle présente une interaction significative entre la concentration et la température. Le maximum de conversion est obtenu dans les deux cas en travaillant à 450°C et peu de solvant.

Selon la littérature⁽¹²⁻¹⁴⁾, les qualités de la tétra-1,2,3,4 quinoléine seraient dues à son pouvoir solvatant attribué en partie aux interactions polaires entre ce solvant et les composés hétéroatomiques présents dans les charbons (interactions également par liaisons hydrogènes), à son pouvoir H donneur et à la facile conversion de la quinoléine résultante en tétrahydroquinoléine (mécanisme de H transfert).

Si on compare les pourcentages de toluène insoluble entre le brai HT et le brai BT, riche en composés hétérocycliques oxygénés (brai BT 7,3 % de O et 0,84 de N contre 2,4 % de O et 0,73 % de N pour le brai HT), dans les conditions maximales de conversion, on aboutit à des constatations similaires à celles énoncées précédemment. Cependant, si la THQ apparaît être le meilleur solvant pour la conversion de nos produits, il présente également l'inconvénient de se fixer sur ceux-ci à haute température. En effet, les résultats obtenus aux faibles concentrations (beaucoup de solvant) tendent à montrer qu'une quantité importante de solvant s'est fixée sur la matrice carbonée. Ce phénomène de rétention a déjà été signalé par de nombreux auteurs dont GRONAUER et NEIL⁽¹²⁾ qui ont montré que cette rétention n'est pas uniquement due à la formation de liaisons hydrogènes entre la tétrahydroquinoléine et les composés hétérocycliques mais également à la formation de véritables liaisons chimiques covalentes, C-C ou C-N.

Dans le cas de 1' α naphtol, on constate un effet inverse (équation 5-6) en fonction de la température qui se traduit par une augmentation de conversion pour le brai BT et une recombinaison importante pour le brai HT. Cette recombinaison est d'autant plus importante que la concentration est plus faible. Cette différence de comportement peut s'expliquer une fois de plus par la différence de composition chimique des deux brais de départ.

Dans le cas du brai BT (% O = 7,3 %), 1' α naphtol peut se substituer à une structure asphalténique hydroxylée, liée par liaison hydrogène à une structure de même type pour former un nouveau complexe α naphtol - structure asphalténique plus petite et par conséquent soluble dans le toluène (Figure 58).

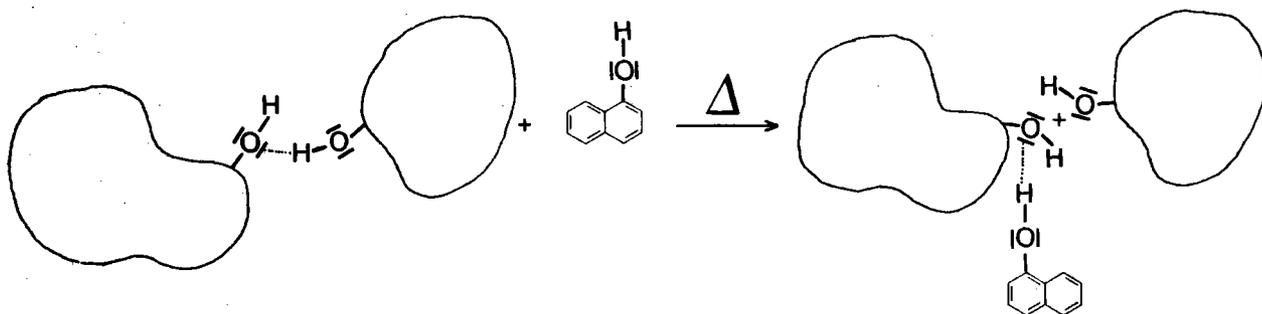


Figure 58

Effet de 1' α naphtol sur les composés hydroxylés

Dans le cas du brai HT, avec une faible concentration, on observe une régression de 1' α naphtol en fonction de la température (% TI = 30,8 pour T = 350°C et % TI = 38,4 pour T = 450°C) alors que ce solvant semble n'avoir aucun effet pour une forte concentration de l'échantillon (% TI = 29,4 pour T = 350°C et % TI = 30,7 pour T = 450°C).

5) ANALYSE PAR CHROMATOGRAPHIE DE PERMEATION DE GEL DES FRACTIONS TOLUENE SOLUBLES OBTENUES APRES SOLVOLYSE

La détermination des pourcentages en fractions toluène insolubles n'est pas la seule réponse que l'on puisse envisager pour suivre les réactions de solvolyse. Afin de mieux comprendre l'évolution des produits présents, nous avons étudié les fractions toluène solubles les plus caractéristiques du brai BT par chromatographie de perméation de gel dans les conditions définies précédemment (cf Chapitre III p. 103).

Les figures 59 à 61 correspondent aux chromatogrammes de CPG (détection réfractométrique) des fractions toluène solubles du brai BT obtenues à partir :

- a) de l'échantillon brut avant traitement de solvolyse
- b) de l'échantillon après solvolyse avec la tétraline et la THQ (T : 450°C - Concentration +)
- c) de l'échantillon après solvolyse avec l' α naphtol et le goudron HLN (T : 450°C concentration +)

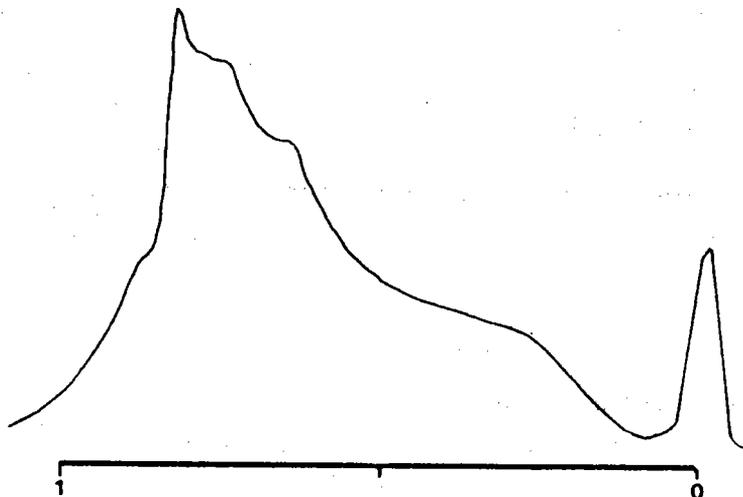


Figure 59

fraction toluène soluble du brai BT sans traitement

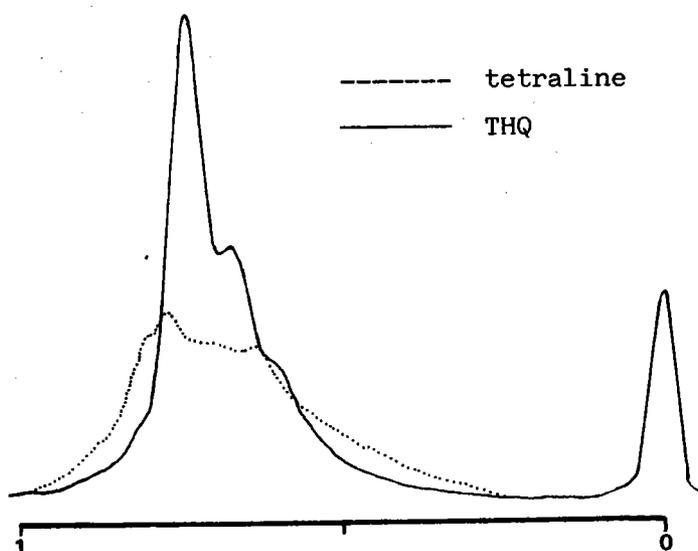


Figure 60

Fraction toluène soluble du brai BT après solvolysé avec la tétraline et la THQ

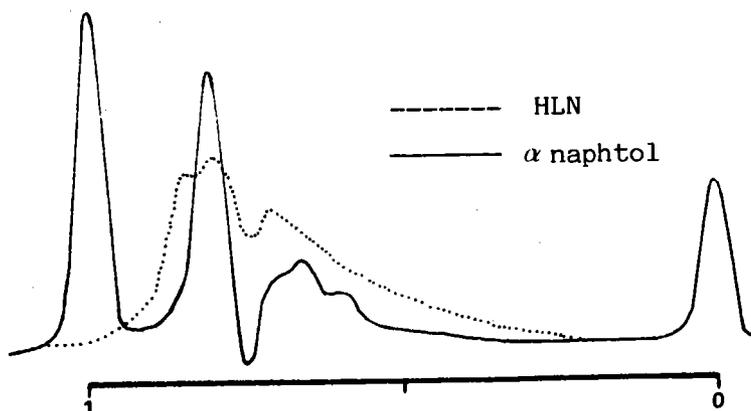


Figure 61

Fraction toluène soluble du brai BT après solvolysé avec l' α naphtol et le goudron HLN

On remarquera le chromatogramme obtenu avec l' α naphtol très caractéristique puisqu'il présente trois pics très distincts. Cependant, dans tous les cas, ces chromatogrammes sont difficilement interprétables dans la mesure où les solvants qui n'ont pas réagi masquent en grande partie le reste du chromatogramme en raison de leurs fortes concentrations.

Pour palier cette difficulté et utiliser la chromatographie de perméation de gel à son maximum (estimation quantitative) nous avons mesuré la teneur de ces solvants par chromatographie capillaire qui tient compte des produits non dosés.

A titre d'exemple, la Figure 62 et le Tableau 50 rassemblent les résultats obtenus à partir des brais HT et BT, traités dans les mêmes conditions (solvant : THQ - T° : 450°C - concentration +). Dans les deux cas, nous avons défalqué les pourcentages relatifs de la quinoléïne et de la tétrahydroquinoléïne dans la zone correspondant aux aromatiques alcoylés.

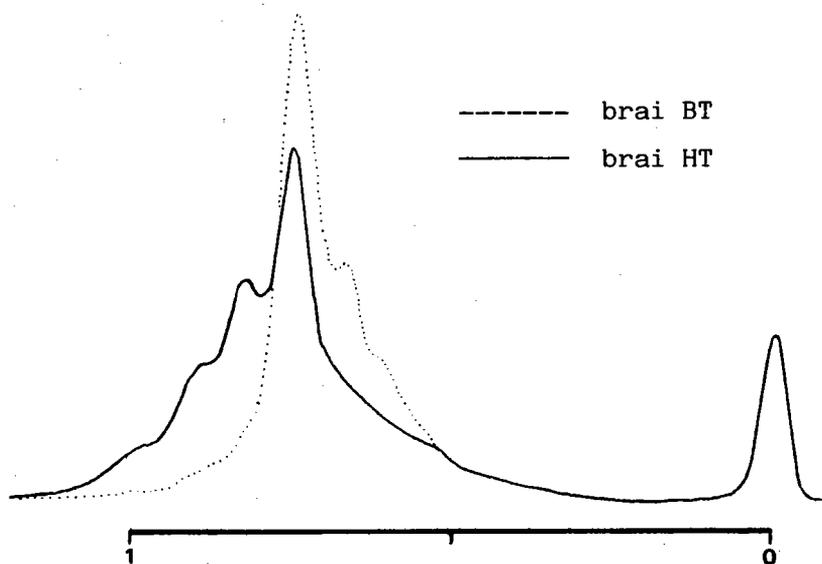


Figure 62

Comparaison des fractions toluène soluble des brais HT et BT traités dans les mêmes conditions

Produits	Zones				Total
	Asphaltènes $0,1 \leq K \leq 0,6$	Aromatiques alcoylés $0,6 \leq K \leq 0,75$	Aromatiques non alcoylés $0,25 \leq K \leq 0,82$	Aromatiques condensés $0,82 \leq K \leq 1$	
Brai HT	27	43	16,3	12,4	98,7
Brai BT	34	60,4	4,5	1,7	100,6
Brai HT*	35,7	26,2	21,6	16,4	99,9
Brai BT**	53,7	36,5	7,1	2,6	99,9

TABLEAU 50

Pourcentages relatifs des diverses familles constituant les fractions toluène solubles des brais HT et BT traités dans les mêmes conditions

*résultats obtenus après avoir soustrait la quinoléine (11,6%) et la tétrahydroquinoléine (11,6%) de la fraction aromatiques alcoylés
 **résultats obtenus après avoir soustrait la quinoléine (26,7%) et la tétrahydroquinoléine (10,6%) de la fraction aromatiques alcoylés

On remarquera dans les deux cas la forte teneur en composés asphalténiques et aromatiques alcoylés qui proviennent sans aucun doute de la dégradation des préasphaltènes. Cependant, ces résultats sont à prendre avec quelques précautions dans la mesure où les aires correspondantes à ces fractions sont relativement faibles comparées à celle du solvant et risquent donc d'être peu précises.

CONCLUSION

L'étude des réactions de solvolysse à l'aide des plans d'expériences nous a permis de caractériser rapidement l'effet de divers solvants notamment en déterminant les pourcentages en toluène insolubles ou en analysant par CPG les fractions toluène solubles qui ont révélé une forte teneur en composés asphalténiques. Toutefois, il serait intéressant de poursuivre ces analyses en éliminant les solvants résiduels et non plus en défalquant ceux-ci artificiellement, afin d'obtenir une meilleure précision.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) C.M. CURTIS
Séminaire CNRS - NSF sur les aspects fondamentaux de l'hydroliquéfaction de charbons, MARSEILLE, 3-7 Juin 1985.
- (2) W. HODECK, G. KOLLING
Reactivity of asphaltenes from coal hydrogenation products.
Proceedings International PITI.
- (3) R.L. JOLLEY B.R. RODGERS, B.M. BENJAMIN, M.L. POUTSMA, E.C. DOUGLAS,
D.A. Mc WHIRTER
Oak Ridge National Laboratory, TM-8662, Septembre 1983.
- (4) M. OCHSENBEIN
Informations Chimie, 1981, 216/217, 181.
- (5) C.M.P. DESHAYES
Bull. Soc. Chim. Fr., 1980, 1-2, II 24.
- (6) D.L. MASSART, A. DIJKSTRA, L. KAUFMAN
"Evaluation and Optimisation of Laboratory Methods and Analytical Procedures", Elsevier Scientific Publishing Compagny, Vol. 1, 1978.
- (7) D. BRUNEL, J. ITIER, A. COMMEYRAS, R. PHAN TAN LUU, D. MATHIEU
Bull. Soc. Chim. Fr., 1979, 5-6, II 249.
- (8) P.L. CHIEN, S.W. WELLER
Fuel, 1984, 63, 878.
- (9) MEGURO LABORATORY
"Short Contact Time liquefaction of coal by using hydrogen donor vehicle", TAKANOBU KAWAI MK 610, Science University of Tokyo, 1983.
- (10) I. MOCHIDA, K. OTANI, Y. KORAI, H. FUJITSU
Proceedings International Conference on Coal Science, Ed. IRA, PITTSBURG USA, 15-19 Août 1983, 29.
- (11) I. MOCHIDA, A. TAKARABE, K. TAKESHITA
Fuel, 1979, 58, 17.
- (12) D.C. CRONAUER, R.I. Mc NEIL
Proceedings international Conference on Coal Science, Ed. IRA PITTSBURG, USA, 15-19 Août 1983, 176.
- (13) M.L. POUTSMA, C.W. DYER
J. Org. Chem., 1982, 47, 3367.
- (14) J.W. HELLGETH, L.T. TAYLOR
Fuel 1984, 63, 961.
- (15) D. WHITEHURST, M. FARCASIU, T.O. MITCHELL, J.J. DICKERT
The Nature and Origine of Asphaltenes in Processed Coal
EPRI RP 410, Vol. 2 Final report, 1979, 10-36.

CONCLUSION

La valorisation des co-produits issus des traitements du charbon et du pétrole connaît depuis quelques années un regain d'intérêt en raison de l'utilisation de ces produits comme matières premières pour les industries chimiques, métallurgiques (brais d'électrode) et cokières (adjuvants et liants).

Notre intérêt s'est porté dans ce cadre sur l'étude de résidus - goudrons et brais - tant de l'industrie pétrolière que charbonnière ; goudrons de vapocraquage, goudrons et brais de pyrolyse haute et basse température.

Ces fractions figurent parmi les plus mal définies et leur valorisation, quelque soit le procédé envisagé pose le problème de la mise au point de protocoles analytiques adaptés.

Compte tenu de ces données notre étude présente deux aspects.

Le premier a été de soumettre ces résidus à l'action de divers solvants, sans adjonction ni de catalyseurs, ni d'hydrogène : traitement de solvololyse.

Une étude bibliographique préalable nous a convaincu en effet de l'intérêt de ce procédé de valorisation qui tend à augmenter le taux de conversion de ces résidus. Cet intérêt dépasse d'ailleurs le cadre de la valorisation proprement dite car, par ces traitements solvolytiques, on peut espérer obtenir des renseignements quant à la structure des produits étudiés.

Mais la mise en oeuvre de cette étude sur la solvololyse passe avant tout par une étude analytique portant sur la caractérisation des échantillons considérés et des produits obtenus, problème d'autant plus difficile que les uns et les autres sont en partie peu volatils et peu solubles dans les solvants usuels.

Valorisation par solvololyse, mise au point de protocoles analytiques adaptés au suivi des réactions de solvololyse, tels sont les deux volets de notre Etude.

Pour simplifier l'identification de ces échantillons, nous avons mis au point des techniques de séparation :

- Extraction aux solvants sélectifs par ultra-sons
- Séparation par chromatographie liquide au stade préparatif, en mode HPLC, appliquée aux fractions huiles et asphaltènes obtenues par la méthode de fractionnement précédente.

Nous nous sommes attachés à minimiser la durée des analyses afin qu'elles puissent être utilisées pour le suivi des procédés de valorisation (ex. : solvolysse, pyrolyse, hydroliquéfaction....).

C'est ainsi que pour le fractionnement de nos échantillons en huiles, asphaltènes, carbènes et carboïdes, nous avons réduit le temps de séparation des quelques jours usuellement nécessaires par application de la méthode d'extraction au Soxhlet à quelques heures (2 à 3 h) en utilisant la technique des ultra-sons.

Une autre méthode de fractionnement utilisée a été la chromatographie liquide d'adsorption par élution séquentielle SESC. Nous avons mis au point cette méthode au stade préparatif, sur colonne de silice ou d'alumine, en mode HPLC. Ceci nous a permis de réduire à 2 h (sans compter l'évaporation des solvants) le temps de fractionnement alors qu'en mode normal (élution par gravité), ce temps peut être de plusieurs semaines.

Les bilans pondéraux obtenus à partir de ces fractionnements chromatographiques ont permis de comparer nos échantillons, notamment nos brais HT et BT qui se différencient respectivement par leurs fortes teneurs en composés aromatiques et polaires.

Nous avons à ce propos attiré l'attention sur l'influence de la composition des échantillons sur leur comportement en chromatographie liquide d'adsorption. Ainsi l'ordre d'élution dans un gradient éluotropique donné peut conduire à des résultats différents en fonction de la nature de l'échantillon étudié.

Pour aboutir à une caractérisation plus poussée de nos fractions, nous avons appliqué sur chacune d'entre elles diverses méthodes spectroscopiques (IR, UV, RMN ^1H , ^{13}C) et chromatographiques (chromatographie capillaire, chromatographie par transfert de charge sur silice greffée), qui se sont révélées être complémentaires les unes des autres et particulièrement adaptées à l'étude des fractions huiles.

Cependant, pour l'étude des fractions plus lourdes, notamment celles issues des brais de pyrolyse, les limites de ces méthodes sont vite atteintes en raison de la non volatilité et de l'insolubilité de ces fractions. De plus, l'accumulation du nombre des techniques utilisées conduit à un temps d'analyse qui peut s'échelonner sur plusieurs semaines selon la finesse des informations recherchées.

Ayant pour objectif la mise au point d'une méthode analytique permettant de suivre l'évolution des diverses structures (asphaltènes et huiles) au cours des réactions de solvolysse nous avons envisagé l'application de la chromatographie de perméation de gel, en chromatographie liquide haute performance (ou haute pression).

Celle-ci permet en effet de caractériser rapidement (1 h) les structures asphalténiques et de mesurer leurs pourcentages relatifs.

Pour atteindre cet objectif, nous avons établi dans un premier temps les conditions expérimentales à respecter afin d'optimiser la séparation puis quantifié ces résultats à l'aide de fractions séparées par chromatographie de perméation de gel préparative dont les réponses ont été reliées aux indices de rétention.

Cette technique, dont la résolution est de loin inférieure à celle de la chromatographie capillaire, nous a permis de différencier les produits d'origines pétrolières ou charbonnières ainsi que les brais haute et basse température par leurs teneurs en structures asphalténiques (au sens structural), en aromatiques alcoylés, en aromatiques non alcoylés et en aromatiques condensés.

Le deuxième volet de notre étude est consacré aux réactions de solvolysse. L'une des difficultés rencontrées lors de la mise au point de notre plan d'action réside dans le grand nombre de paramètres susceptibles d'intervenir.

Pour étudier l'influence de ces derniers, nous avons mis à profit une technique relativement connue mais peu utilisée dans le cas de ces réactions, à savoir les plans d'expériences. Ces plans, qui limitent la durée et le nombre de manipulations, se sont révélés être particulièrement adaptés pour étudier l'influence sur un échantillon donné de la nature du solvant, de sa concentration, et de la température de réaction. Les résultats obtenus sont en parfait accord avec ceux trouvés dans la littérature et il serait intéressant de poursuivre cette étude en multipliant le nombre de solvants étudiés ou en utilisant des mélanges afin d'aboutir à un solvant "modèle" pour un échantillon donné, ayant des propriétés H donneurs, H transferts et solvatantes "idéales".

En conclusion, au cours de cette étude, nous avons défini un certain nombre de protocoles aisément transposables à un suivi de procédés et dont les résultats sont suffisamment fiables et sélectifs.

Ils nous ont permis de préciser plus avant la structure des fractions lourdes étudiées dont les grandes classes chimiques ont pu être caractérisées (résultats conjugués des chromatographies SESC et CPG).

Pour l'étude des réactions de solvolysse, nous insisterons sur l'intérêt présenté par :

- l'extraction aux solvants sélectifs (ultra-sons)
- la caractérisation des fractions huiles et asphaltènes par CPG
- la mise en oeuvre de plans d'expériences

ANNEXES

ANNEXE 1

Extraction par ultra-sons

La séparation est basée sur des caractéristiques de solubilité dans un jeu de trois solvants : hexane, toluène, puis THF.

Protocole : Dans un bécher de 200 ml, on pèse exactement 1 à 2g d'échantillon, puis on ajoute 40 ml d'hexane par gramme de produit. L'ensemble est alors immergé durant 15 mn dans un bain à ultra-sons puis filtré sur papier millipore de 8 μ m (filtre fluoropore). Le résidu est ensuite lavé à l'hexane jusqu'à ce que le filtrat soit quasiment incolore (100 à 300 ml de solvant).
Après avoir chassé l'hexane, les deux fractions (hexane soluble et hexane insoluble) sont séchées sous vide jusqu'à poids constant. La fraction insoluble de poids connu est à nouveau extraite au toluène puis au THF en suivant le même protocole. ce protocole est applicable aux échantillons liquides (pas de traitement particulier) ou solide de granulométrie inférieure à 200 μ m.

Appareillage :-Bain à ultra-sons SONOCLEAN

Fréquence 35 KHz - Puissance 120 à 140 w

-Système de filtration millipore (type XX 10 0472s)

ANNEXE 2

Séparation chromatographique en mode HPLC sur colonne de silice ou d'alumine

Les conditions et l'appareillage utilisés sont les suivants :

- Chromatographe : WATERS Prep. LC/System 500A
- Détecteur : Réfractomètre différentiel
- débit : 100 ml/mn
- Quantité injectée : 3g dilué dans 100 ml de THF
- Colonnes :

*WATERS prepack 500/Silice pour les fractions asphaltènes éluées avec le jeu de solvants suivant : hexane-toluène 50 %/50 %, toluène, toluène-éther 85 %/15 %, toluène-éther 50%/50%, éther, éther-THF 50%/50%, THF, méthanol.

*WATERS prepack 500/Alumina neutral pour les fractions huiles éluées avec le jeu de solvants suivant : pentane, pentane-toluène 96 %/4%, pentane-toluène 85%/15%, CHCl_3 , $\text{CHCl}_3\text{-Et}_2\text{O}$ 90%/10%, $\text{Et}_2\text{O-EtOH}$ 97%/3%, CH_3OH , $\text{CHCl}_3\text{-EtOH}$ 97%/3%, THF.

Les fractions recueillies sont évaporées, pesées et conservées à l'abri de la lumière jusqu'à leur identification.

ANNEXE 3

Analyse centésimale

Appareil : CARLO-ERBA

Gaz vecteur : hélium

Température du four : 1050°C

Eléments analysés : C,H,N par détection chromatographique de CO_2 , H_2O , N_2

ANNEXE 4

Spectroscopie UV

Appareil : spectrophotomètre BECKMAN DB-GT
Solvants : cyclohexane et éthanol
longueurs d'onde : 220 à 580 nm

ANNEXE 5

Spectroscopie IR

Appareil : PERKIN-ELMER 457 et BECKMAN Acculab T.M.2.

Les spectres ont été réalisés uniquement sur des liquides en solution dans du CS₂ ou du CCl₄ (concentration 10 mg/ml).

ANNEXE 6

Résonance magnétique nucléaire ^1H et ^{13}C

1) RMN ^1H

Appareil : PERKIN-ELMER RP 12 - 60 MHz
BRUKER WP 80 SY à transformée de fourier
Tête proton réglée sur 80, 13 MHz
Fenêtre spectrale : 1200 Hz
Pulse 90° : 3,5 μs
Temps de relaxation : 5s
Temps d'acquisition : 5,8s
Solvants : CCl_4 et CDCl_3 avec du TMS comme référence
Concentration : 10 %

2) RMN ^{13}C

Appareil : BRUKER WP 80 SY à transformée de Fourier
Tête carbone - 13 réglée sur 20,15 MHz
Température de la tête 28°C
Fenêtre spectrale 5000 Hz
Pulse 90° : 9,7 μs
Temps de relaxation entre deux acquisitions : 30s
Temps d'acquisition : environ 0,6 s
Découpleur large bande : 2 à 5 w
Solvant : CDCl_3 (utilisé pour le lock et comme référence - 77 ppm)
avec du triacétylacétonate de chrome (0,1 M) comme agent
de relaxation.
Concentration : 20 %

Dans le cas de la séquence DEPT, le pulse 90° du découpleur ^1H
a été fixé à 25, 1 μs .

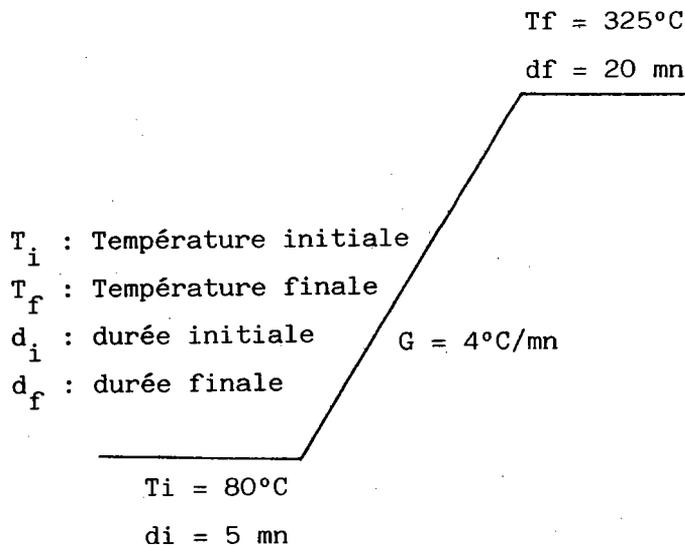
Les spectres ont été obtenus avec un temps d'évolution τ de 4ms
correspondant à une constante de couplage $J = 125 \text{ Hz}$.

ANNEXE 7

Chromatographie gazeuse sur colonne capillaire

Appareillage et conditions utilisés

Chromatographe : INTERSMAT IGC 121 C3
Colonne : en silice fondue - CHROMPACK CP SIL 5 type SE 30
(longueur 25 m, \varnothing int. 220 μ m, NPT \sim 100 000)
Gaz vecteur : Hélium (sous 1.1 bar)
Injecteur : Split/Splitless Intersmat
Température : 325°C - temps de splitless : 20s
DéTECTEUR : A ionisation de flamme
Température : 325°C
Programmation de température :



Acquisition et traitement des données

Intégrateur : HEWLETT-PACKARD 3300A
Couplage microordinateur : - Ordinateur COMMODORE 64
- Unité de disquette COMMODORE VIC 1451
- Interface IEE 488
- Multimètre numérique HEWLETT-PACKARD-3478 A
- Ecran de visualisation APPLE
- Imprimante COMMODORE VIC 4090

ANNEXE 8

Indices de rétention en chromatographie capillaire

1	1,2-dihydronaphthalene	197.01	93	9-methylphenanthrene	323.06	178	2,2'-biquinoline	421.12
2	1,4-dihydronaphthalene	197.01	94	4-methylphenanthrene	323.17	179	1-phenylphenanthrene	421.66
3	tetralin	197.04	95	1-methylanthracene	323.33	180	1-methylchrysene	422.87
4	naphthalene	200.00	96	1-methylphenanthrene	323.90	181	7-methylbenz[a]-anthracene	423.14
5	benzo[b]thiophene	201.47	97	2-methylacridine	324.46			
6	indoline	204.74	98	2-methylfluorene	328.99	182	o-quaterphenyl	423.63
7	indole	205.26	99	9-methylanthracene	329.13	183	2,2'-binaphthyl	423.91
8	quinoline	209.70	100	4,5,9,10-tetrahydropyrene	329.69	184	2,(2'-naphthyl)-benzo[b]-thiophene	428.11
9	isoquinoline	215.61	101	4,5-dihydropyrene	330.01			
10	2-methylnaphthalene	218.14	102	thianthrene	330.13	185	1,3-dimethyltriphenylene	432.32
11	2-methylbenzo[b]-thiophene	218.74	103	anthrone	330.53	186	1,12-dimethylbenz[a]-anthracene	436.82
12	azulene	219.95	104	2-phenylnaphthalene	332.59	187	benzo[j]fluoranthene	440.92
13	quinoxaline	220.37	105	9-ethylphenanthrene	337.05	188	benzo[b]fluoranthene	441.74
14	3-methylbenzo[b]-thiophene	221.02	106	2-ethylphenanthrene	337.50	189	benzo[k]fluoranthene	442.56
15	1-methylnaphthalene	221.04	107	3,6-dimethylphenanthrene	337.83	190	7,12-dimethylbenz[a]-anthracene	443.38
16	8-methylquinoline	223.02	108	2,7-dimethylphenanthrene	339.23			
17	1,2,3,4-tetrahydroquinoline	225.97	109	1,2,3,6,7,8-hexahydropyrene	339.38	191	1,6,11-trimethyltriphenylene	446.24
18	6-methylquinoline	229.82	110	6-phenylquinoline	342.45	192	dinaphtho[1,2-b;1',2'-d]-furan	450.20
19	1,2,2a,3,4,5-hexahydro-acenaphthylene	232.70	111	fluoranthene	344.01			
20	biphenyl	233.96	112	9-isopropylphenanthrene	345.78	193	benzo[e]pyrene	450.73
21	2-ethylnaphthalene	236.08	113	1,8-dimethylphenanthrene	346.26	194	dibenzo[c,h]xanthene	451.57
22	1-ethylnaphthalene	236.56	114	2-phenylindole	347.47	195	benzo[a]pyrene	453.44
23	3-methylindole	236.66	115	indeno[1,2,3-ij]-isoquinoline	347.57	196	perylene	456.22
24	2-methylindole	237.42	116	9-n-hexylfluorene	348.54	197	1,3,6,11-tetramethyltriphenylene	461.72
25	2,6-dimethylnaphthalene	237.58	117	9-n-propylphenanthrene	350.30	198	3-methylcholanthrene	468.44
26	2,7-dimethylnaphthalene	237.71	118	pyrene	351.22	199	m-quaterphenyl	472.81
27	5-ethylbenzo[b]-thiophene	238.46	119	9,10-dimethylanthracene	355.49	200	indeno[1,2,3-cd]pyrene	481.87
28	2-methylbiphenyl	238.77	120	benzo[lmn]phenanthridine	358.53	201	pentacene	486.81
29	1,3-dimethylnaphthalene	240.25	121	9-methyl-10-ethylphenanthrene	359.91	202	p-quaterphenyl	488.18
30	1,4-naphthoquinone	240.82	122	m-terphenyl	360.73	203	di-benz[a,c]anthracene	495.01
31	1,7-dimethylnaphthalene	240.66	123	benzo[kl]xanthene	361.38	204	di-benz[a,h]anthracene	495.45
32	1,6-dimethylnaphthalene	240.72	124	4H-benzo[def]carbazole	364.22	205	benzo[b]chrysene	497.66
33	2,2'-dimethylbiphenyl	241.94	125	p-terphenyl	366.10	206	picene	500.00
34	2,6-dimethylquinoline	242.43	126	benzo[a]fluorene	366.74	207	benzo[ghi]perylene	501.32
35	2,3-dimethylnaphthalene	243.55	127	11-methylbenzo[a]-fluorene	367.04	208	dibenzo[def,mno]chrysene	503.89
36	1,4-dimethylnaphthalene	243.57	128	9,10-diethylphenanthrene	367.97	209	2,3-dihydrodibenzo[def,mno]chrysene	503.91
37	1,5-dimethylnaphthalene	244.98	129	1-methyl-7-isopropylphenanthrene	368.67			
38	diphenylmethane	243.35	130	benzo[b]fluorene	369.39			
39	acenaphthylene	244.63	131	4-methylpyrene	369.54			
40	2,2'-bipyridyl	245.48	132	2-methylpyrene	370.15			
41	1,2-dimethylnaphthalene	246.49	133	4,5,6-trihydrobenz[de]-anthracene	370.86			
42	1,8-dimethylnaphthalene	249.52	134	1-methylpyrene	373.55			
43	2-ethylbiphenyl	250.85	135	3,5-diphenylpyridine	373.79			
44	acenaphthene	251.29	136	5,12-dihydronaphthalene	381.56			
45	4-methylbiphenyl	254.71	137	9,10-dimethyl-3-ethylphenanthrene	381.85			
46	3-methylbiphenyl	254.81	138	9-phenylcarbazole	382.09			
47	2,3-dimethylindole	255.48	139	1-ethylpyrene	385.35			
48	dibenzofuran	257.17	140	2,7-dimethylpyrene	386.34			
49	2-methyl-1,4-naphthoquinone	259.23	141	1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12-dodecahydrotriphenylene	386.36			
50	2,3,6-trimethylnaphthalene	263.31	142	11-benzo[a]fluorenone	386.41			
51	1-methylacenaphthylene	265.24	143	1,1'-binaphthyl	388.38			
52	2,3,5-trimethylnaphthalene	265.90	144	benzo[b]naphtho[2,1-d]-thiophene	389.26			
53	dibenzo-p-dioxin	267.27	145	benzo[ghi]fluoranthene	389.60			
54	fluorene	268.17	146	benzo[c]phenanthrene	391.39			
55	trans-1,2,3,4,4a,9a-hexahydrodibenzothiophene	269.67	147	benz[c]acridine	392.50			
56	cis-1,2,3,4,4a,9a-hexahydrodibenzothiophene	271.39	148	9-phenylanthracene	396.38			
57	3,3'-dimethylbiphenyl	271.87	149	cyclopenta[cd]pyrene	396.54			
58	9-methylfluorene	272.38	150	benz[a]anthracene	398.50			
59	2,3,5-trimethylindole	272.57	151	benz[a]acridine	398.74			
60	4,4'-dimethylbiphenyl	274.59	152	chrysene	400.00			
61	5H-indeno[1,2-b]pyridine	279.31	153	triphenylene	400.00			
62	xanthene	280.48	154	benzo[a]carbazole	401.81			
63	9,10-dihydroanthracene	284.89	155	1,2'-binaphthyl	405.35			
64	9-ethylfluorene	284.99	156	7-benz[de]anthrene	406.54			
65	9,10-dihydrophenanthrene	287.09	157	9-phenylphenanthrene	406.90			
66	1,2,3,4,5,6,7,8-octahydroanthracene	287.69	158	naphthacene	408.30			
67	2-methylfluorene	288.21	159	benzo[b]carbazole	410.12			
68	1-methylfluorene	289.03	160	11-methylbenz[a]-anthracene	412.72			
69	1,2,3,4,5,6,7,8-octahydrophenanthrene	292.03	161	2-methylbenz[a]-anthracene	413.78			
70	1,2,3,4-tetrahydrodibenzothiophene	294.30	162	1-methylbenz[a]-anthracene	414.37			
71	9-fluorenone	294.79	163	1-n-butylpyrene	414.87			
72	dibenzothiophene	295.81	164	1-methyltriphenylene	416.32			
73	1,2,3,4-tetrahydrophenanthrene	297.21	165	9-methylbenz[a]-anthracene	416.50			
74	phenanthrene	300.00	166	3-methylbenz[a]-anthracene	416.63			
75	anthracene	301.69	167	9-methyl-10-phenylphenanthrene	417.16			
76	benzo[h]quinoline	302.22	168	8-methylbenz[a]-anthracene	417.56			
77	9,10-dihydroacridine	304.33	169	6-methylbenz[a]-anthracene	417.57			
78	acridine	304.50	170	3-methylchrysene	418.10			
79	1,2,3,4-tetrahydrocarbazole	306.76	171	5-methylbenz[a]-anthracene	418.72			
80	phenanthridine	308.79	172	2-methylchrysene	418.80			
81	benzo[f]quinoline	309.25	173	12-methylbenz[a]-anthracene	419.39			
82	carbazole	312.13	174	4-methylbenz[a]-anthracene	419.67			
83	9-ethylcarbazole	313.97	175	5-methylchrysene	419.68			
84	1-phenylnaphthalene	315.19	176	6-methylchrysene	420.61			
85	1,2,3,10b-tetrahydrofluoranthene	316.37	177	4-methylchrysene	420.83			
86	9-n-propylfluorene	318.01						
87	3-methylphenanthrene	319.46						
88	2-methylphenanthrene	320.17						
89	3-methylbenzo[f]-quinoline	320.77						
90	2-methylanthracene	321.57						
91	o-terphenyl	321.99						
92	4H-cyclopenta[def]phenanthrene	322.08						

Selon LEE et Col.

Anal. Chem., 1979, 51, 6, 768-773.

ANNEXE 9

Chromatographie liquide haute pression sur colonne de silice greffée (TCI)

Cette chromatographie utilise une phase non commercialisée et fait intervenir un ligand accepteur dérivé de l'acide tétrachlorophthalique greffé sur silice dont la synthèse a été mise au point par W. HOLSTEIN (cf. p.32).

Appareillage et conditions utilisées

Chromatographe : 2 pompes WATERS Modèle 600 et programmeur de gradient WATERS Modèle 660.

ou une pompe à double piston modèle LKB 2150 HPLC avec un contrôleur LKB 2152 HPLC

Gradient linéaire : 100 % hexane $\xrightarrow{60mn}$ CH_2Cl_2

Pression de travail : 2700 à 3200 psi (180 à 220 bars)

Débit : 2 ml/mn

Colonnes : 3 colonnes - \varnothing int 4,1 mm - Longueur 25 cm

Volume d'injection : 20 μ l

Concentration : variable selon les échantillons (solubilisé dans 1 ml de CH_2Cl_2)

Détection

- Réfractomètre différentiel R 401 (WATERS)
- Spectrophotomètre UV CECIL INSTRUMENTS CE 212
- Détecteur Spectral Rapide LKB qui permet de reconstituer automatiquement les spectres UV des composés séparés par chromatographie.

Cet appareil comprend :

- . Un détecteur spectral rapide LKB 2140 avec unités optique et de contrôle
- . Une interface détecteur IBM/PC (Programme d'acquisition) de stockage et de traitement des résultats sortant du détecteur)
- . Un microordinateur IBM-PC (Mémoire de 128 K octets avec deux lecteurs de disquettes 320 K)
- . Un moniteur couleur
- . Une imprimante couleur CANON A 1210

Indices de rétention en chromatographie par transfert de charge

Structure	I		
Octahydro-1,2,3,4, 4a,9,9a,10 anthracène	140	acénaphène	252
Octahydro-1,2,3,4, 5,6,7,8 anthracène	143	octahydro-1,2,3,4,7,8, 9,10 chrysène	256
Tétrahydro-4,5,9,10 pyrène	165	triméthyl-1,2,7 naphthalène	257
Méthyl-4 biphenyle	165		
Biphenyle	166		
Phényl-1 naphthalène	177	acénaphylène	267
Dihydro-9,10 phénanthrène	182	dihydro-4,5 pyrène	276
Hexahydro-1,2,3,6,7,8 pyrène	185	phénanthrène	300
Hexahydro-1,2,3,4,5,6 chrysène	194		
		anthracène	305
Naphthalène	200	benzo(a)fluorène	337
Octahydro-1,2,3,4,4a, 11,12,12a chrysène	202	tétrahydro-1,2,3,4 chrysène	336
Tétrahydro-1,2,3,10b fluorantène	206 214		
Méthyl-2 naphthalène	219	benzo(b)fluorène	345
Méthyl-1 naphthalène	220	4H cyclopenta(d,e,f) phénanthrène	342
Fluorène	236	Fluoranthène	372
Diméthyl-1,5 naphthalène	237	Pyrène	399
Diméthyl-2,7 naphthalène	236	Chrysène	400
Diméthyl-2,6 naphthalène	240		
Hexahydro-1,2,3,3a,4,5 pyrène	246	diméthyl-9,10 anthracène	400

Selon P.CLEON Thèse de Docteur- Ingénieur
METZ- 1984.

ANNEXE 10

Chromatographie par perméation de gel

Appareillage et conditions utilisés

Chromatographe : pompe WATERS Modèle 600
Colonnes : 3 colonnes μ styragel (1 de 500 Å, 2 de 100 Å)
Pression de travail : 1500 psi (103 bar)
Solvant : CH_2Cl_2
Débit : 1 ml/mn
Détecteur : - Réfractomètre différentiel R401 (WATERS)
- Spectrophotomètre UV CECIL INSTRUMENTS CE 212
Volume d'injection : - en détection réfractométrique, volume d'injection de
et concentration 20 μ l et concentration de 4%
- en détection spectroscopique UV, volume d'injection
de 10 μ l et concentration de 2%.

Acquisition et traitement informatisé des données

Le matériel nécessaire pour effectuer l'acquisition et le traitement des données est le suivant :

- Une unité contrôle COMMODORE de 64 K octets
- Un lecteur de disquette COMMODORE VIC 1451
- Un écran de contrôle APPLE
- Un multimètre digital HEWLETT PACKARD - 3478 A
- Une interface IEE 488
- Une imprimante COMMODORE VIC 4090 et VIC 1520

Logiciel de l'acquisition et du traitement des données

Le logiciel mis au point pour l'analyse de nos échantillons par CPG se compose de 3 parties :

- le programme d'acquisition (appelé acquis)
- le programme de traitement (appelé trait)
- le programme de visualisation et d'impression des résultats (appelé courbe)

Le programme "trait" fait appel à un fichier séquentiel, appelé "trace" pour accélérer la visualisation des chromatogrammes sur l'écran. Ce fichier se charge automatiquement en mémoire centrale entre les octets 50 000 et 51141.

TRACE

```
4 4 4 4 4 4 4 4 255 169 0 141 32 208 141 33 208 169 32 141
52 0 141 56 0 173 24 208 9 0 141 24 208 169 0 141 172 0 169 4
141 173 0 162 4 169 7 32 159 195 169 0 141 172 0 169 32 141
173 0 162 32 169 0 32 159 195 173 17 208 9 32 141 17 208 76 17
2 195 160 0 145 172 136 208 251 238 173 0 202 208 243 96 169 0
141 172 0 169 37 141 173 0 24 160 0 169 255 145 172 173 172 0
105 0 141 172 0 144 242 238 173 0 24 160 0 162 0 169 255 145
172 173 172 0 105 0 141 172 0 202 208 241 96 169 160 141 64 195
173 57 195 141 68 195 32 59 196 24 14 61 195 173 61 195 141
0 195 173 62 195 109 62 195 141 71 195 169 0 141 64 195 173 59
195 141 68 195 32 59 196 24 173 61 195 109 70 195 141 70 195 1
73 62 195 109 71 195 141 71 195 105 32 141 72 195 24 173 70 195
109 59 195 141 73 195 173 72 195 105 0 141 74 195 76 106 196
169 0 141 69 195 141 61 195 141 62 195 162 0 70 64 195 144 19
173 61 195 24 109 60 195 141 61 195 173 62 195 109 69 195 141 6
2 135 14 60 195 46 69 195 202 208 223 96 169 1 174 60 195 240
5 10 202 76 111 196 141 60 195 96 169 0 141 64 195 173 58 195
141 68 195 32 59 196 24 173 61 195 105 0 141 172 0 173 62 195
105 37 141 173 0 96 160 7 56 173 172 0 233 64 141 172 0 173 17
3 0 233 1 141 173 0 32 242 196 24 173 77 195 105 0 141 77 195
173 78 195 105 0 141 78 195 48 46 208 31 173 77 195 240 26 201
0 16 22 160 24 173 172 0 109 59 195 141 172 0 206 172 0 173
173 0 105 0 141 173 0 173 60 195 17 172 145 172 136 16 246 76
154 196 96 56 173 172 0 237 73 195 141 77 195 173 173 0 237 74
195 141 78 195 96 32 223 195 32 122 196 32 154 196 96 32 122 1
96 32 106 196 160 2 173 60 195 145 172 136 208 248 96 24 173 17
2 0 105 64 141 172 0 173 173 0 105 1 141 173 0 160 7 185 79 1
95 145 172 136 208 248 96 32 122 196 32 106 196 32 33 197 96 16
0 7 169 0 145 172 136 208 251 96 160 0 177 176 145 174 208 192
7 208 247 96 160 0 169 0 153 176 199 200 192 0 208 248 160 0
105 156 199 153 166 199 200 192 0 200 245 162 0 160 0 24 185 16
6 199 10 153 166 199 109 176 199 144 2 9 1 157 176 199 208 192
0 240 7 10 157 176 199 76 122 197 232 224 0 200 219 96 1 5 5
5 9 255 255 255 255 255 60 102 110 110 96 98 60 0 24 60 102 1
26 102 102 102 0 124 102 102 124 102 102 124 0 60 102 96 96 96
102 60 0 120 100 102 102 102 100 120 0 126 96 96 120 96 96 126
0 126 96 96 120 96 96 0 60 102 96 110 102 102 60 0 102 10
2 102 126 102 102 102 0 60 24 24 24 24 24 60 0 30 12 12 12 12
100 98 0 102 100 120 112 120 100 102 0 96 96 96 96 96 126
0 99 119 127 107 99 99 99 0 102 110 126 126 110 102 102 0 60
102 102 102 102 102 60 0 124 102 102 124 96 96 96 0 60 102 102
102 102 60 14 0 124 102 102 124 120 100 102 0 60 102 96 60 0
102 60 0 126 24 24 24 24 24 24 0 102 102 102 102 102 60 0
102 102 102 102 102 60 24 0 99 99 99 107 127 119 99 0 102 102
60 24 60 102 102 0 102 102 102 60 24 24 24 0 126 6 12 24 40
96 126 0 60 40 40 40 40 40 60 0 12 16 40 124 40 98 252 0 60
12 12 12 12 12 60 0 0 24 60 126 24 24 24 24 0 16 40 102 102
40 16 0 0 0 0 0 0 0 24 24 24 24 0 0 24 0 102 102 102 0
0 0 0 0 102 102 255 102 255 102 102 0 24 62 96 60 0 124 24
0 90 102 12 24 40 102 70 0 60 102 60 56 103 102 63 0 6 12 24
0 0 0 0 0 12 24 40 40 24 12 0 40 24 12 12 12 24 40 0 0
102 60 255 60 102 0 0 0 24 24 126 24 24 0 0 0 0 0 0 24 2
4 40 0 0 0 126 0 0 0 0 0 0 0 24 24 0 0 3 6 12 24 40
96 0 60 102 110 110 102 102 60 0 24 24 36 24 24 126 0 60 1
02 6 12 40 96 126 0 60 102 6 20 6 102 60 0 6 14 30 102 127 6
6 0 126 96 124 6 6 102 60 0 60 102 96 124 102 102 60 0 126
102 12 24 24 24 24 0 60 102 102 60 102 102 60 0 60 102 102 62
6 102 60 0 0 24 0 0 24 0 0 0 24 0 0 24 0 0 24 40 14 24 40
96 40 24 14 0 0 1 5 5 9 0 255 255 255 255 160 255 169
0 145 172 136 208 251 145 172 96 169 0 141 172 0 169 216 141 17
3 0 162 4 160 255 169 1 145 172 136 208 251 145 172 238 173 0
202 208 239 96
```

ACQUIS

```
80 PRINT"J":FORI=1TO10:PRINT:NEXT
90 POKE53200,0:POKE53201,0:PRINT"■"
100 INPUT"    NUMERO DE L'UNITE DE DISQUETTE";DV
120 PRINT"J"
130 CM=200000
190 PRINT"J":FORI=1TO10:PRINT:NEXT
200 PRINT"ACQUISITION.....TOUCHE F1":PRINT:PRINT
220 IF PEEK(203)=4 THEN250
240 GOTO 220
250 DIMWK(1200),TX(1200)
255 PRINT"J":FORI=1TO10:PRINT:NEXT
260 INPUT"NOM DE L'ECHANTILLON ":"N$
270 OPEN5,23
280 PRINT"J":FORI=1TO10:PRINT:NEXT
290 PRINT"POUR COMMENCER.....TOUCHE F1":PRINT:PRINT
300 PRINT"POUR ARRETER.....TOUCHE F3"
310 IF PEEK(203)=4 THEN330
320 GOTO310
330 TI$="000000":PRINT"J"
340 PRINT"■":FORI=1TO3:PRINT:NEXT
350 PRINT"    TEMPS D'ATTENTE DE 10 MN"
360 FORJ=1TO10:PRINT:NEXT
370 PRINT"    ";LEFT$(TI$,2);"/";MID$(TI$,3,2);"/";RIGHT$(TI$,2)
380 IF TI$<="001000"THEN340
410 POKE53200,23:POKE53201,23:PRINT"■"
420 PRINT"J":FORI=1TO11:PRINT:NEXT:PRINT"    1 CALIBRATION"
430 TI$="000000":TE=90:I=1:LB%=0
440 IFTI<=TE-2THEN440
450 INPUT#5,A$:IFST=2THEN450
460 GET#5,R$:L$=LEFT$(A$,1):IFL$<"+ANDL$<"--THEN450
470 W=INT((CM*VAL(A$))+.5):LB=LB+W
480 TE=TE+90:I=I+1
485 IFPEEK(203)=5THEN500
490 IFI<=200THEN440
500 LB=INT(LB/(I-1)+.5)
510 PRINT"J":FORI=1TO3:PRINT:NEXT:PRINT"    ACQUISITION SUR 30MN"
520 FORI=1TO10:PRINT:NEXT:PRINT"POUR ARRETER TOUCHE F3"
530 TI$="000000":TE=90:I=1
540 IFTI<=TE-2THEN540
550 INPUT#5,A$:T=TI:IFST=2THEN550
560 GET#5,R$:L$=LEFT$(A$,1):IFL$<"+ANDL$<"--THEN550
570 TX(I)=T-TE
580 WK(I)=INT((CM*VAL(A$))+.5)
590 TE=TE+90:I=I+1
595 IFPEEK(203)=5THEN605
600 IFI<=1200THEN540
605 NP=I-1
610 PRINT"J":FORI=1TO11:PRINT:NEXT:PRINT"    2 CALIBRATION"
620 TI$="000000":TE=90:I=1:LF%=0
630 IFTI<=TE-2THEN630
640 INPUT#5,A$:T=TI:IFST=2THEN640
650 GET#5,R$:L$=LEFT$(A$,1):IFL$<"+ANDL$<"--THEN640
660 W=INT((CM*VAL(A$))+.5)
670 LF=LF+W
680 TE=TE+90:I=I+1
685 IFPEEK(203)=5THEN700
690 IFI<=200THEN630
700 LF=INT(LF/(I-1)+.5):CLOSE5
710 PRINT"J":FORI=1TO10:PRINT:NEXT
720 PRINT"    CHARGEMENT SUR DISQUE "
730 OPEN10,DV,10,"00:"N$+"S,W
740 PRINT#10,NP
750 PRINT#10,LF
760 PRINT#10,LF
770 FORI=1TONP
780 PRINT#10,TX(I)
790 PRINT#10,WK(I)
800 NEXT
810 CLOSE10
820 PRINT"J"
830 END
READ1.
```

TRAIT

```
80 PRINT"Q":FORI=1TO10:PRINT:NEXT
90 POKE53200,0:POKE53201,0:PRINT"■"
100 INPUT"  NUMERO DE L'UNITE DE DISQUETTE":DV
110 DIMZ(7,2):DIMAR(7,2):F2=0
120 PRINT"Q"
130 CM=200000
140 FOR I=1 TO 10:PRINT:NEXT:PRINT"                                GPC"
180 FOR I=1TO100:NEXT
190 PRINT"Q":FORI=1TO10:PRINT:NEXT
1000 REM-----LECTURE DE DONNEES-----
1010 IF PEEK(51142)=240THEN1050
1020 PRINT"Q":FORI=1TO10:PRINT:NEXT:PRINT"                                CHARGEMENT TRACE "
1030 OPEN10,DV,10,"0:TRACE,R"
1040 FORI=50000TO51141:INPUT#10,X%:POKEI,X%:NEXT:CLOSE10:POKE51142,240
1050 PRINT"Q":FORI=1TO10:PRINT:NEXT
1055 INPUT"NOM DE L'ECHANTILLON ":"N$
1060 PRINT"Q":FORI=1TO10:PRINT:NEXT:PRINT"                                PLACER VOTRE DISQUETTE "
1062 PRINT:PRINT"                                PUIS"
1065 PRINT:PRINT"                                APPUYER SUR UNE TOUCHE"
1070 GET R$:IFR$=""THEN1070
1075 SYS50009:FORI=1024TO1063:POKEI,0:NEXT:GOSUB32000
1080 OPEN10,DV,10,"0:"N$+"S,R":OPEN8,DV,8,"00:SOUSL8,W"
1090 INPUT#10,NP:INPUT#10,LB:INPUT#10,LF:PRINT#8,NP
1100 TF=NP*9/6:PL=(LF-LB)/TF
1110 FORI=1TONP:INPUT#10,TX:INPUT#10,W
1120 TT=TX+I*9/6:LS=PL*TT
1130 W=W-(LB+INT(LS+.5))
1140 PRINT#8,TX:PRINT#8,W
1150 GOSUB30000
1160 NEXT
1170 CLOSE10:CLOSE8
1200 REM-----VOLUME MORT-----
1210 Z$="V-MORT "
1220 BN=LENK Z$)
1230 IFLENK Z$)>7THENBN=7
1240 FORI=1TOBN
1250 GOSUB34000
1260 POKE174,8+I*8:POKE175,60:SYS50513
1270 NEXT
1280 F1=1:GOTO36000
1290 VM=YT
1295 GOTO1392
1300 REM-----VOLUME TOTAL-----
1310 Z$="V-TOTAL"
1320 BN=LENK Z$)
1330 IFLENK Z$)>7THENBN=7
1340 FORI=1TOBN
1350 GOSUB34000
1360 POKE174,8+I*8:POKE175,60:SYS50513
1370 NEXT
1380 F1=2:GOTO36000
1390 VT=YT
1392 Z$="CALCUL "
1394 FORI=1TO7
1396 GOSUB34000
1397 POKE174,8+I*8:POKE175,60:SYS50513
1398 NEXT
1400 REM-----RECONNAISSANCE-----
1410 REM IFVT<VMTHEN1200
1420 V1=(VM*1800/320)-30
1430 V2=V1+60
1440 GOSUB 37000
1450 T1=TA:W1=WA
1460 REM V1=(VT*1800/320)-30
1470 REM V2=V1+60
1480 REM GOSUB 37000
1490 REM T2=TA:W2=WA
1500 T2=2.0118*T1
1600 REM-----CHOIX DES ZONES-----
1610 FOR J2=0TO1
1620 FOR J1=0TO5
1630 Z(J1,J2)=0
1640 NEXTJ1
1650 NEXTJ2
1655 F2=1:K=0
1660 Z$="REFERENCE"
1670 BN=LENK Z$)
1680 FORI=1TOBN
1690 GOSUB34000
1700 POKE174,8+I*8:POKE175,62:SYS50513
1710 NEXT
1720 B=50656:GOSUB34030:POKE174,48:POKE175,63:SYS50513
1730 F1=3:GOTO36000
1740 Z(K,0)=H
1750 B=50632:GOSUB34030:POKE174,48:POKE175,63:SYS50513
1760 F1=4:GOTO36000
1770 Z(K,1)=H
1780 IF Z(K,1)<=0THEN1750
```

```
1790 KI=K:K=K+1
1800 Z(K,0)=Z(KI,1)
1810 I#=STR$(K):Z#="ZONE"+I#+ " "
1820 BN=LEN Z#)
1830 FOR I=1 TO BN
1840 GOSUB34000
1850 POKE174,8+I*8:POKE175,62:SYS50513
1860 NEXT
1870 FI=5:GOTO36000
1880 Z(K,1)=H:IFZ(K,1)<=Z(K,0)THEN1810
1890 IFK>6THEN1920
1900 GOTO1790
1910 IFK=0THEN1600
1920 Z(K,1)=H:IFZ(K,1)<=Z(K,0)THEN1810
1930 F3=K
1940 POKE53272,PEEK(53272)AND247:POKE53265,PEEK(53265)AND223:PRINT "Q"
2000 REM-----INTEGRATION-----
2010 FORJ2=0 TO1
2020 FORJ1=0 TO5
2030 AR(J1,J2)=0
2040 NEXTJ1
2050 NEXTJ2
2060 OPEN10,DV,10,"0:S0USLB,R"
2070 I=0:J1=0:J2=0:E1=.504182151:E2=-.784394618
2080 INPUT#10,NP
2090 I=I+1
2100 INPUT#10,T%:INPUT#10,W
2110 TT=(T%+I*9/6)+900
2120 K=(TT-T1)/(T2-T1)
2130 IF K<Z(J1,J2)THEN2090
2140 W3=W:T3=TT
2150 I=I+1
2160 INPUT#10,T%:INPUT#10,W
2170 TT=(T%+I*9/6)+900
2180 K=(TT-T1)/(T2-T1)
2190 J2=1:IF K>Z(J1,J2)THEN2270
2200 W4=W:T4=TT
2210 AR(J1,0)=AR(J1,0)+((W4+W3)/2)*(T4-T3)
2220 IFJ1=0THEN2260
2230 W5=(E1*(K+E2))*W3
2240 W6=(E1*(K+E2))*W4
2250 AR(J1,1)=AR(J1,1)+((W6+W5)/2)*(T4-T3)
2260 W3=W4:T3=T4:GOTO2150
2270 J1=J1+1
2280 IFJ1<=F3THEN2200
2290 CLOSE10:GOTO37500
30000 REM-----CHROMATO-----
31010 IFW>600THENW=600
31020 IFW<0THENW=-W
31030 Z%=160-INT(1.5*(W/600*180)):POKE49977,Z%/8:TT%=(T%+I*9/6):S%=TT%*319/1800
31040 X%=S%/8:LX=Z%AND7:B%=7-S%AND7:POKE49978,X%:POKE49979,L%:POKE49980,B%
31050 SYS50438:POKE172,0:POKE173,32:RETURN
32000 REM-----ECHELLE-----
32010 FORJ=0 TO30 STEPS
32020 S%=J*319/30:XX=S%/8:B%=7-S%AND7
32030 POKE49978,XX:POKE49980,B%
32040 SYS50448:NEXT
32050 RETURN
34000 REM-----COMMENTAIRE-----
34010 B=ASC(MID$(Z#,I,1))*8+50088:IFB>50600THEN34030
34020 B=ASC(MID$(Z#,I,1))*8+50600
34030 AX=B/256:CX=256*(B/256-AX)
34040 POKE176,CX:POKE177,AX
34050 RETURN
36000 REM-----FLECHE-----
36010 YT=0:FP=0:V=1:C1=0:C2=0
36064 IF YT=>319THENYT=319
36065 IFYT<=0THENYT=0
36070 SYS50503:S%=YT:XX=S%/8:B%=7-S%AND7:POKE49978,XX:POKE49980,B%:BIT=2+B%
36130 FORI=50000 TO50007:POKEI,BIT:NEXT:SYS50493
36140 IF PEEK(203)=2ANDPEEK(653)=1THEN36190
36150 IF PEEK(203)=2THEN36220
36170 IF PEEK(203)=4THEN36500
36175 IF PEEK(203)=5THEN36600
36180 C1=0:C2=0:IF F2(>)THEN36140
36182 GOSUB37200
36185 GOTO36140
36190 C1=C1+1:C2=0:IFC1<0THEN36210
36200 V=10
36210 YT=YT-V:V=1:GOTO36064
36220 C2=C2+1:C1=0:IFC2<0THEN36240
36230 V=10
36240 YT=YT+V:V=1:GOTO36064
26500 ON F1GOTO1290,1390,1740,1770,1800
```

```

36600 GOTO1910
37000 REM-----MAXIMUM-----
37010 OPEN10,OV,10,"0:SOUSLB,R"
37020 L=0:IA=0:IT0=0:IFPUT#10,F3
37030 INPUT#10,Z(J1,0)
37040 IF Z(J1,0) < 0 THEN GOTO 37010
37050 IF Z(J1,0) > 100 THEN GOTO 37010
37060 IF L < Z(J1,0) THEN L=Z(J1,0)
37070 IF IA < Z(J1,0) THEN IA=Z(J1,0)
37080 IF I < Z(J1,0) THEN I=Z(J1,0)
37090 GOTO 37030
37100 TA=TA+900:CLOSE10:RETURN
37200 REM-----IMPRESSION DU KD-----
37210 HT=(YT+1800/319)+900
37220 H=(HT-T1)/(T2-T1)
37225 H=(INT(1000*H)/1000)
37230 JS=STR$(H):Z$="K:"*JS+"
37240 BN=LEN Z$)
37250 IF LEN Z$) > 12 THEN BN=12
37260 FOR I=1 TO BN
37270 GOSUB34000
37280 POKE174,8+I*9:POKE175,60:SYS50513
37290 NEXT
37300 RETURN
37500 REM-----SAUVEGARDE-----
37510 OPEN10,OV,10,"00:DONNEE,W"
37520 PRINT#10,F3
37530 FOR J1=0 TO F3
37540 PRINT#10,Z(J1,0)
37550 PRINT#10,Z(J1,1)
37560 PRINT#10,ARC(J1,0)
37570 PRINT#10,ARC(J1,1)
37580 NEXT
37585 CLOSE10
37590 PRINT"J":FOR I=1 TO 10:PRINT:NEXT
37600 PRINT"PLACER LE PROGRAMME COURBE PUIS APPUYER UNE TOUCHE"
37610 GET R$:IF R$="" THEN GOTO 37610
37620 LOAD"COURBE",10
37800 END

```

COURBE

```

20 OPEN10,OV,10,"0:DONNEE,R"
30 INPUT#10,F3
40 FOR J1=0 TO F3
50 INPUT#10,Z(J1,0)
60 INPUT#10,Z(J1,1)
70 INPUT#10,ARC(J1,0)
80 INPUT#10,ARC(J1,1)
90 NEXT
95 CLOSE10
100 OPEN2,6:OPEN6,6,1:OPEN8,6,2:OPEN10,6,3
110 C=0:S=1:X=150:Y=0
120 GOSUB1000
130 PRINT"J":INPUT"NOM DE L'ECHANTILLON:";N$
140 PRINT#2,N$
150 C=0:S=0
160 X=20:Y=0:GOSUB1000
170 PRINT#6,"M";X,Y:PRINT#2,"LIMITE G"
180 X=100:Y=10:GOSUB1000
190 PRINT#6,"M";X,Y:PRINT#2,"LIMITE D"
200 X=250:Y=10:GOSUB1000
210 PRINT#6,"M";X,Y:PRINT#2,"AIRE MESUREE"
220 X=150:Y=10:GOSUB1000
230 PRINT#6,"M";X,Y:PRINT#2,"AIRE CALCULEE"
240 PRINT#2
250 FOR J1=0 TO F3
260 X=10:Y=0
270 PRINT#6,"M";X,Y:PRINT#2,(INT(Z(J1,0)*100))/100
280 X=100:Y=10
290 PRINT#6,"M";X,Y:PRINT#2,(INT(Z(J1,1)*100))/100
300 X=250:Y=10
310 PRINT#6,"M";X,Y:PRINT#2,(INT(ARC(J1,0)*100))/100
320 X=370:Y=10
330 PRINT#6,"M";X,Y:PRINT#2,(INT(ARC(J1,1)*100))/100
340 NEXT J1
350 PRINT"J"
360 PRINT:PRINT:PRINT
370 INPUT"POIDS DE L'ECHANTILLON:";MP
380 PRINT:PRINT
390 INPUT"POIDS DE LA REFERENCE:";MR
400 PRINT#2:PRINT#2
410 PRINT"J":SC=0
420 RE=MR/AR(0,0)
430 FOR J1=1 TO F3
440 SC=SC+AR(J1,1)
450 AR(J1,1)=ARC(J1,1):RE:PO=(ARC(J1,1)/MP)*100
460 PO=(INT(PO*100))/100
470 PRINT#2,"SURFACE";J1:"CONTIENT";PO:"% DE L'ECHANTILLON"
480 NEXT
490 PRINT#2:PRINT#2:RE:SC:PRINT#2:PRINT#2:(ABS(DEL(M)))/100:DD=(INT(DD*100))/100
500 DD=ABS(DEL(M))
510 PRINT#6,"PRODUIT SUPPOSE DE";DD:"%";GOTO10530
520 PRINT#6,"PRODUIT REEL MEASURE";DD:"%"
530 CLOSE1:CLOSE1:CLOSE6:CLOSE8:CLOSE10
540 END
1000 PRINT#6,C:PRINT#10,S:PRINT#6,"M";X,Y:RETURN

```

READY.

READY.

ANNEXE 11

Réactions de solvolysse

Appareillage et conditions utilisés

Bain à lit bluidifié : Modèle TECAM SBS-4

- Ø int : 181 mm
- Hauteur : 470 mm
- Puissance : 1500 W
- Pression de l'air : 0,2 bar
- débit de l'air : 42 l/mn

Régulation : Régulateur thermique SOTELEM

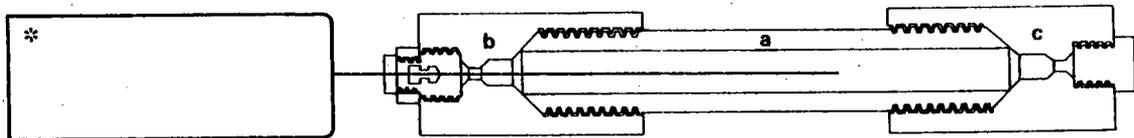
Contrôle de la température : - thermomètre TASTOTHERM D700

dans les réacteurs

NiCr - NiAl. (50 à 700°C ± 1°C)

- Sonde thermocouple TSK₄, AUTOCLAVE ENGINEERS
Chromel-Alumel*

Réacteurs



a) Manchette AUTOCLAVE ENGINEERS - CNLX 9904

Ø int. : 7,9 mm - longueur 102 mm

b) raccord réducteur AUTOCLAVE ENGINEERS - 20F 4966

c) raccord union AUTOCLAVE ENGINEERS 20 F 4966 avec bouchons CD X 90 et CGL 90.